

Darstellung, Struktur und Reaktivität von Mangan - Oberflächenverbindungen

Inaugural - Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde
des Fachbereichs Chemie
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von
Reinhold Möseler
aus Neheim-Hüsten

1976



Digitized by the Internet Archive
in 2026

Darstellung, Struktur und Reaktivität von Mangan - Oberflächenverbindungen

Inaugural - Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde
des Fachbereichs Chemie
der Freien Universität Berlin



vorgelegt von
Reinhold Mösele
aus Neheim-Hüsten



1. Gutachter: Prof. Dr. H.L. Krauss

2. Gutachter: Prof. Dr. R. Frydrych

Tag der mündlichen Prüfung: 18. Dezember 1976

Die vorliegende Arbeit wurde unter Leitung von Herrn Professor Dr. H.L. Krauss am Institut für Anorganische Chemie der Freien Universität Berlin durchgeführt.

An dieser Stelle möchte ich meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. H.L. Krauss, für seine stete Hilfe, die vielfachen Anregungen und die fruchtbaren Diskussionen meinen herzlichsten Dank aussprechen.

Ebenso herzlich danken möchte ich meinen Freunden Elizabeth G. Horvath und Dr. B. Horvath. Aus unserer langjährigen Zusammenarbeit entstanden viele der in dieser Arbeit erörterten Ideen.

Weiterhin möchte ich an dieser Stelle Herrn Dipl.-Chem. J. Strutz für die Aufnahme der ESCA-Spektren und die Mithilfe bei ihrer Interpretation, Herrn Dipl.-Chem. P. Blümel für die Verbesserung und Erweiterung des Computerprogramms für die Umzeichnung der Reflexionsspektren, Herrn Dipl.-Chem. D. Naumann für die zahlreichen Diskussionen über die Eigenschaften der Trägersoberfläche und für die Überlassung des DTG-Spektrums von Kieselgel Merck 7733, Herrn Dipl.-Chem. G. Kuhnle für die Herstellung des MgO, Herrn Dr. Holzmann und Frau Franke für die Aufnahme der Massenspektren, Frau Dipl.-Chem. D. Lindenau (Hahn-Meitner-Institut für Kernforschung) für die Benutzung des "endOmess"-Gerätes, Herrn Dr. P. Morys (TU Berlin) für die interessanten Diskussionen über ligandenfeldtheoretische Fragen, Herrn Dipl.-Chem. B. von Maltzahn für die Isolierung und Reinigung des Dichinons, Herrn Dr. Lueken (Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen) für die magnetischen Messungen an Mangan(II)alkoxiden, Herrn Dr. Strametz (Farbwerke Hoechst) für die Bestimmung der Porenvolumina verschiedener Silicagele und - last but not least - Herrn Dr. Riedel (Fa. Messer-Griesheim) für die Äthylen-Analysen meinen herzlichsten Dank aussprechen.

Ohne ihre Unterstützung und ohne die weitgehende Entlastung von der analytischen Arbeit durch Frau B. Schneider und Frau R. Thiel wäre die Arbeit in der vorliegenden Form nicht möglich gewesen.

Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung und Problemstellung	9
2.	Versuchsergebnisse und Diskussion	14
2.1.	Dotierung aus wäßrigem Medium	14
2.1.1.	Dotierung mit Obermangansäure	14
2.1.2.	Dotierung mit Mangan(II)nitrat	19
2.1.2.1.	Allgemeiner Teil	19
2.1.2.2.	Optimierung	19
2.1.2.2.1.	Variation des Trägers	20
2.1.2.2.2.	Variation der Metallkonzentration	26
2.1.2.2.3.	Variation der Trocknungsbedingungen	27
2.1.2.2.4.	Variation der Aktivierungsparameter	28
2.1.2.2.5.	Variation der Reduktionsbedingungen	30
2.1.2.3.	Zusammenfassung der Optimierungsversuche	32
2.1.3.	Dotierung mit Mangan(II)chlorid	34
2.1.4.	Reaktionen an den aus wäßriger Lösung hergestellten Oberflächenverbindungen	38
2.1.4.1.	Umsetzung mit Sauerstoff	38
2.1.4.2.	Adsorption von CO und N ₂	43
2.1.4.3.	Umsetzung mit Stickstoffoxiden	44
2.1.4.4.	Umsetzung mit polymerisierbaren Gasen	47
2.1.4.4.1.	Umsetzung mit Äthylen	47
2.1.4.4.2.	Reaktion mit Acetylen	55
2.1.5.	Interpretation und Vergleich der Reflexspektren	58
2.1.5.1.	Allgemeiner Teil	58
2.1.5.2.	Der NIR-Bereich	60
2.1.5.3.	Der VIS/UV-Bereich	62
2.1.6.	IR-spektroskopische Ergebnisse	74
2.1.7.	ESCA-Ergebnisse	75
2.1.8.	Zusammenfassung der Versuche zur Dotierung aus wäßrigen Lösungen und Entwicklung eines Modells der Oberflächen- verbindung	77

2.2.	Darstellung metallorganischer Verbindungen und ihre Verwendung zur Dotierung	90
2.2.1.	Allgemeiner Teil	90
2.2.2.	Mangan(II)silylamide	92
2.2.2.1.	Darstellung von Mangan(II)-tetrakis-(trimethylsilyl)-diamid	92
2.2.2.2.	Darstellung von $\text{Mn}(\text{HMDS})_2 \cdot 2\text{L}$ mit $\text{L} = \text{Pyridin, t-Butylcyanid}$ und Benzol	97
2.2.2.3.	Interpretation der Reflexspektren	99
2.2.3.	Mangan(II)alkoxide	105
2.2.3.1.	Darstellung von Mangan(II)alkoxiden	105
2.2.3.2.	Interpretation der IR-, NIR- und VIS/UV-Spektren	109
2.2.3.3.	Magnetische Messungen	122
2.2.3.4.	Oxidationsprodukte von Mangan(II)alkoxiden	124
2.2.4.	Hemi-Verbindungen	128
2.2.4.1.	Allgemeiner Teil	128
2.2.4.2.	Darstellung von Hemi-Verbindungen	128
2.2.4.3.	Interpretation der Reflexspektren	136
2.3.	Dotierung aus nichtwäßrigen Lösungen	138
2.3.1.	Allgemeiner Teil	138
2.3.2.	Vorbehandlung des Silicagels	140
2.3.3.	Dotierung mit $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{THF}$	140
2.3.4.	Dotierung mit $\text{Mn}(\text{HMDS})_2$ und $\text{Mn}(\text{HMDS})_2 \cdot 2\text{THF}$	147
2.3.4.1.	Reaktion des Metallamids mit den Silanolgruppen des Trägers	147
2.3.4.2.	Reaktion der Oberflächenverbindungen mit Sauerstoff	151
2.3.4.3.	Umsetzungen an der Oberflächenverbindung $\equiv\text{Si-O-Mn-HMDS}$	153
2.3.4.4.	Interpretation der Spektren und Entwicklung eines Modells der Oberflächenverbindungen	154
2.3.5.	Dotierung mit Hemi-Verbindungen	166
2.3.5.1.	Dotierung mit $\text{Cl-Mn-HMDS} \cdot \text{THF}$	166
2.3.5.2.	Dotierung mit $\text{C}_4\text{H}_9\text{-Mn-HMDS} \cdot 2\text{THF}$	168
2.3.5.3.	Dotierung mit $\text{NO}_3\text{-Mn-HMDS} \cdot \text{THF}$	169
2.3.6.	Reaktion der nichtwäßrig dotierten Kontakte mit Äthylen	171
2.3.7.	Dotierung mit Alkoxiden	175

3.	Zusammenfassung	177
4.	Experimenteller Teil	182
4.1.	Reinigung von Gasen, Lösungsmitteln und anderen Reagenzien	182
4.2.	Vorbehandlung der Kieselgele	183
4.3.	Herstellung des "gleichbehandelten Trägers"	183
4.4.	Dotierung der Träger aus wäßriger Lösung	183
4.4.1.	Darstellung von Übermangansäure	183
4.4.1.1.	mittels Ionenaustauscher	183
4.4.1.2.	über Mn_2O_7	184
4.4.1.3.	aus Bariumpermanganat	184
4.4.2.	Dotierung mit Übermangansäure	184
4.4.3.	Dotierung mit Mangan(II)verbindungen	184
4.4.3.1.	Methode A	184
4.4.3.2.	Methode B	184
4.4.4.	Trocknung des dotierten Trägers	184
4.4.5.	Aktivierung und Reduktion	185
4.4.6.	Darstellung von feinverteiltem MnO auf Silicagel	186
4.5.	Darstellung von MnO	186
4.6.	Reaktion der Oberflächenverbindungen mit Gasen	186
4.6.1.	Umsetzung mit nichtpolymerisierbaren Gasen	186
4.6.1.1.	Gravimetrisches Verfahren	186
4.6.1.2.	Volumetrisches Verfahren	187
4.6.1.3.	Adsorption von NO_2	187
4.6.2.	Umsetzung mit Äthylen	188
4.6.2.1.	Umsetzung unter erhöhtem Druck	188
4.6.2.2.	Polymerisation in der IR-Küvette	189
4.6.2.3.	Umsetzung in der Umwälzapparatur	189
4.6.2.4.	Reaktion bei $+100\text{ }^{\circ}C$	190
4.6.3.	Umsetzung mit Acetylen	191
4.6.4.	Bestimmung des Sauerstoffpartialdrucks in Gasen	191
4.6.4.1.	in nichtpolymerisierbaren Gasen	191
4.6.4.2.	in Äthylen	192

4.7.	Darstellung von $\text{Mn}(\text{HMDS})_2$	193
4.7.1.	Entwässerung von $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	193
4.7.2.	Darstellung von $\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{THF}$	193
4.7.3.	Darstellung von LiHMDS	194
4.7.4.	Reaktion von $\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{THF}$ mit LiHMDS	194
4.7.5.	Darstellung von THF-freiem $\text{Mn}(\text{HMDS})_2$	195
4.7.6.	Darstellung von $\text{Mn}(\text{HMDS})_2 \cdot 2\text{L}$	195
4.7.6.1.	L = THF	195
4.7.6.2.	L = Pyridin	195
4.7.6.3.	L = t-Butylcyanid	195
4.7.6.4.	L = Benzol	196
4.7.7.	Darstellung von $\text{MnCl}_2 \cdot 1/2 \text{Et}_2\text{O}$	196
4.7.8.	Umsetzung von $\text{MnCl}_2 \cdot 1/2 \text{Et}_2\text{O}$ mit LiHMDS	196
4.8.	Darstellung der Alkoxide	197
4.8.1.	Allgemeine Vorschrift	197
4.8.2.	Versuche zur Darstellung THF-koordinierter Alkoxide	197
4.8.3.	Darstellung von Alkoxiden mit kurzen C-Ketten aus solchen mit langen C-Ketten	197
4.9.	Darstellung von Hemi-Verbindungen	200
4.9.1.	Darstellung von Cl-Mn-HMDS	200
4.9.1.1.	aus $\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{THF}$ und LiHMDS	200
4.9.1.2.	aus $\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{THF}$ und $\text{Mn}(\text{HMDS})_2 \cdot 2\text{THF}$	201
4.9.2.	Darstellung von ${}^n\text{C}_4\text{H}_9\text{-Mn-HMDS} \cdot 2\text{THF}$	201
4.9.3.	Darstellung von ${}^t\text{C}_4\text{H}_9\text{O-Mn-HMDS}$	201
4.9.4.	Darstellung von ${}^t\text{C}_4\text{H}_9\text{O-Mn-Cl} \cdot 1/2\text{THF}$ und $\text{Cl-Mn-DTBP} \cdot \text{THF}$	202
4.9.5.	Darstellung von $\text{NO}_3\text{-Mn-HMDS} \cdot \text{THF}$	203
4.10.	Darstellung wasserfreier Mangan(II)nitrat-Verbindungen	203
4.10.1.	Darstellung von $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 0,4\text{H}_2\text{O}$	203
4.10.2.	Darstellung von $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{THF}$	204
4.11.	Dotierung von Silicagel aus nichtwässrigen Lösungen	204
4.12.	Analytische Verfahren	204
4.12.1.	Gesamt-Mangan-Analyse	204

4.12.2.	Bestimmung der Oxidationsstufen	205
4.12.2.1.	Oxidationsstufe des aktivierten Kontakts	205
4.12.2.2.	Oxidationsstufe des reduzierten Kontakts	205
4.12.2.3.	Oxidationsstufe des oxidierten Kontakts	205
4.12.3.	Chlorid-Bestimmung	206
4.12.4.	Stickstoff-Bestimmung	206
4.13.	Spektroskopische Verfahren	206
4.13.1.	Reflexionsspektren	206
4.13.2.	Infrarot-Spektren	207
4.13.2.1.	Messung der Intensität der Hydroxyl-Banden an Vycor-Tabletten	207
4.13.2.2.	IR-Spektrum von $\text{Mn}(\text{O}^t\text{C}_4\text{H}_9)_2$	207
4.13.3.	Massenspektren	208
4.13.4.	ESCA-Spektren	208
4.14.	Magnetische Messungen	208
4.15.	Oberflächenmessungen und Bestimmung des spezifischen Porenvolumens	208
4.16.	Bestimmung des Molekulargewichts von Polyäthylen	208
4.17.	Gasanalysen	208
5.	Literaturverzeichnis	209
6.	Verzeichnis der Proben	216

1. Einleitung und Problemstellung

"Catalysis today is still equally art and science" (1) - diese Aussage charakterisiert sehr treffend unseren heutigen Kenntnisstand katalytischer und insbesondere heterogen-katalytischer Prozesse, die sich auf der einen Seite einer umfangreichen großtechnischen Anwendung erfreuen, während andererseits die gezielte Manipulation der entscheidenden Reaktionsparameter nur wenig entwickelt ist.

Dieser Gegensatz spiegelt sich auch in der wissenschaftlichen Literatur wider: einer Vielzahl von Patentanmeldungen, die sich oft nur durch geringfügige Veränderungen des Katalysators bzw. der Reaktionsbedingungen unterscheiden, stehen wenige grundlegende Untersuchungen über die Natur der aktiven Spezies und die Mechanismen der an diesen Zentren ablaufenden Prozesse gegenüber.

Beschränkt man sich auf ein - ökonomisch allerdings bedeutendes - Verfahren, nämlich die Herstellung von linearem Niederdruckpolyäthylen, so lassen sich vier unterschiedliche heterogene Katalysatorsysteme angeben, die bei der Polymerisation von α -Olefinen wirksam sind:

1. Ziegler-Natta-Kontakte (2) auf verschiedenen Trägern, insbesondere Mg(OH)Cl (3)
2. Übergangsmetalloxide, insbesondere CrO_3 auf Silicagel (Phillips-Prozeß) (4)
3. metallorganische Verbindungen von Übergangsmetallen auf inerten Trägern, z.B. $\text{Cr}(\text{cpd})_2/\text{SiO}_2$ (cpd = Cyclopentadienyl) (5), $\text{Zr}(\text{allyl})_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ (6) und $\text{Zr}(\text{benzyl})_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ (7)
4. Subhalogenide von Übergangsmetallen, besonders TiCl_2 (8)

Bis auf das letzterwähnte werden alle Katalysatorsysteme kommerziell genutzt (9).

Trotz der unterschiedlichen chemischen Zusammensetzung und Herstellungsweise haben umfangreiche Untersuchungen gezeigt, daß den polymerisationsaktiven Zentren aller Systeme mindestens zwei Eigenschaften gemeinsam

sind:

1. eine reaktive Metall-Kohlenstoff Bindung;
diese kann entweder durch Alkylierung z.B. mit einem Aluminium-alkyl wie beim Ziegler-Natta Katalysator (10), oder durch Reaktion der aktiven Spezies mit dem Olefin-Monomeren wie beim Phillips-Prozeß (11) entstehen. Sie kann auch, wie beim Zr(allyl)_4 a priori im Molekül vorhanden sein (7).
2. mangelnde koordinative Sättigung;
auch diese kann auf verschiedene Weise "erzeugt" werden: durch Störungen im Kristallgitter beim TiCl_3 (12), Bildung von Oberflächenverbindungen von Übergangsmetallen in einer niedrigen Oxidationsstufe auf oxidischen Trägern, z.B. Chrom(II) auf Silicagel (13), oder durch Dissoziation koordinativ gesättigter metallorganischer Verbindungen.
Beim Phillips-Kontakt z.B. wurde diese Eigenschaft des aktiven Zentrums von einer Reihe von Autoren (u.a. Eley (14), Hogan (15), Kazanskij (16) und Krauss (17)) durch Umsetzung mit Donor-Molekülen bewiesen.

Erst das Zusammentreffen beider Qualitäten macht die Polymerisation von α -Olefinen möglich, für die ein sogenannter koordiniert-anionischer Mechanismus⁺⁾ vorgeschlagen wurde (18), der über Koordination des Monomeren und anschließende Insertion in die Metall-Kohlenstoff Bindung abläuft.

Die Voraussetzung mangelnder koordinativer Sättigung erklärt auch, warum es bisher keine arbeitsfähigen homogenen Polymerisationskatalysatoren gibt, die aus nur einer Komponente bestehen: in Lösungen neigen Verbindungen mit Koordinationslücken zur Assoziation bzw. werden von Lösungsmittelmolekülen abgesättigt. So zeigen z.B. in Kohlenwasserstoffen gelöstes Cr(cpd)_2 keine und Zr(allyl)_4 nur geringe katalytische Aktivität (7).

⁺⁾ die Bezeichnung soll andeuten, daß in der aktiven Spezies das Monomer-Molekül koordiniert und die Metall-Kohlenstoff Bindung im Sinne von $\text{M}^{\delta+}-\text{C}^{\delta-}$ polarisiert vorliegen

Neben diesen Ansätzen einer umfassenden theoretischen Behandlung heterogener Katalysatorsysteme gibt es noch eine große Anzahl ungelöster oder kontrovers diskutierter Fragen.

So ist die Funktion des Trägers bis heute nur unvollständig erforscht. Neben der Dispersion der zur Dotierung verwendeten Übergangsmetallverbindung werden z.B. dem Silicagel folgende Wirkungen zugeschrieben:

- Verhinderung der Rekombination der koordinativ ungesättigten Metallzentren durch starre Fixierung an die Oberfläche
- Steigerung der Polymerisationsaktivität durch Ersatz deaktivierender Liganden, wie z.B. cpd, durch den Liganden $\equiv\text{Si-O}^-$ (7)
- Aufbau einer geeigneten koordinativen Umgebung (19).

Die Frage aber, warum einige Metalle bestimmte Träger bevorzugen (so wirkt z.B. Molybdän besonders auf Aluminiumoxid (20), während Chrom seine höchste Aktivität auf Silicagel entwickelt) kann noch nicht schlüssig beantwortet werden.

Unterschiedliche Auffassungen bestehen auch über den Anteil der aktiven Spezies am Gesamt-Metallgehalt. Die Angaben reichen hier von 0,2% (21) bis 20% (15) für den Phillips-Kontakt.

Schließlich war noch bis vor kurzem die Oxidationsstufe des Chrms in der katalytisch wirksamen Form umstritten: Cr(VI) (4), Cr(V) (22), Cr(III) (23) und Cr(II) (24) wurden postuliert. Heute scheint allgemein akzeptiert zu sein, daß dem aktiven Zentrum eine Oxidationszahl von nicht größer als drei zugeordnet werden muß.

Auffallend ist weiterhin, daß bisher fast ausschließlich Übergangsmetalle der Gruppen IVb (Ti, Zr, Hf) und VIb (Cr, Mo) des Periodensystems als polymerisationsaktiv beschrieben wurden. Allerdings konnte bis heute noch kein allgemeingültiger Zusammenhang zwischen der Zahl der d-Elektronen und der Wirksamkeit bei der Polymerisation von Olefinen gefunden werden, der über die triviale Feststellung hinausgeht, daß die d-Elektronen der Übergangsmetalle für die Stabilisierung der Metall-Kohlenstoff Bindung wichtig sind (7).

Gleichfalls erst in den Anfängen steckt die gezielte Variation der d-Elektronenstruktur des Übergangsmetalls durch Austausch der Liganden (25), was über die Veränderung sterischer und elektronischer Faktoren zu großen Unterschieden in der Polymerisationsaktivität führen sollte.

Einige der hier nur angedeuteten Probleme werden in unserem Arbeitskreis behandelt, mit dem Ziel, einen Zusammenhang herzustellen zwischen der Struktur des metallorganischen Komplexes auf der Trägeroberfläche und der katalytischen Wirksamkeit, was die gezielte Synthese von aktiveren und selektiveren Katalysatoren ermöglichen würde.

Die Aufgabe der vorliegenden Arbeit bestand darin, zu untersuchen, ob ein dem Phillips-System ähnlicher Kontakt mit einem Übergangsmetall hergestellt werden kann, das in der aktiven Spezies mehr als vier d-Elektronen, also eine zumindest halbbesetzte d-Schale, enthält.

Als Beispiel wurde das Mangan ausgewählt.

Es galt also zu zeigen

1. ob und gegebenenfalls wie koordinativ ungesättigte Oberflächenverbindungen des Mangans in einer niedrigen Oxidationsstufe herzustellen sind, und
2. welche Reaktionen an einem solchen Zentrum ablaufen können.

Zur Lösung dieser Fragen sollte neben der wäßrigen Dotierung auch die wasserfreie Imprägnierung von Trägern mit metallorganischen Manganverbindungen herangezogen werden. Das letztere Vorgehen erscheint aus mehreren Gründen vorteilhaft:

- die Umsetzung mit reaktiven Gruppen an der Trägeroberfläche verläuft meistens eindeutiger als aus wäßriger Lösung
- die Analyse (flüchtiger) Reaktionsprodukte kann zur Aufklärung des Reaktionsablaufs beitragen
- ein Wechsel in der Oxidationsstufe tritt - im Gegensatz zum Reduktionsschritt beim Phillips-Prozeß - im allgemeinen nicht ein

- die koordinative Umgebung des Metallzentrums kann durch entsprechende Vorbehandlung des Trägers sowie Wahl der metallorganischen Komponente besser kontrolliert werden
- die Art der Liganden in der metallorganischen Verbindung kann in weiten Grenzen variiert werden, wodurch Zentren mit jeweils unterschiedlichen elektronischen und sterischen Charakteristika geschaffen werden.

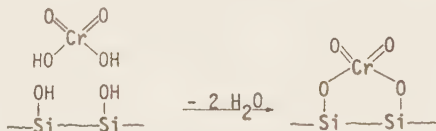
2. Versuchsergebnisse und Diskussion

2.1. Dotierung aus wäßrigem Medium

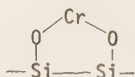
2.1.1. Dotierung mit Übermangansäure

Die Standardmethode zur Herstellung des Phillips-Kontakts setzt sich aus folgenden Reaktionsschritten zusammen (19):

1. Dotierung mit einer wäßrigen Lösung von CrO_3 , Physisorption von Cr(VI) an Silicagel
2. Trocknen bei $150^\circ\text{C}/10$ Torr und anschließendes Aktivieren im Sauerstoffstrom bei 300 bis 1000°C , Bildung des gemischten Anhydrids



3. Reduktion mit Kohlenmonoxid bei 300 bis 500°C ; durch Entfernen der Oxid-Liganden entsteht das koordinativ ungesättigte Zentrum

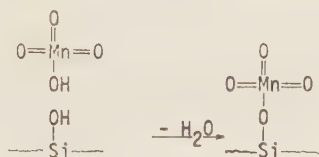


Ein analoges Vorgehen beim Mangan würde im ersten Schritt die Dotierung von Silicagel mit der wäßrigen Lösung eines Oxids in hoher Oxidationsstufe - d.h. eines Säureanhydrids - erforderlich machen. Da das Mangantrioxid bis heute nicht zweifelsfrei dargestellt werden konnte (26), bleibt als Möglichkeit der Einsatz von Mangan(VII)oxid, dem Anhydrid der Übermangansäure.

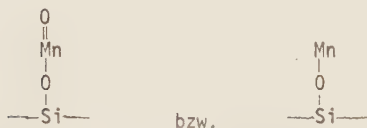
Das entsprechende Reaktionsschema würde folgendermaßen aussehen:

1. Dotierung mit einer wäßrigen Lösung von Mn_2O_7 , Physisorption von Mn(VII) an Silicagel

2. Trocknen und Aktivieren im Sauerstoffstrom, Bildung des gemischten Anhydrids



3. Reduktion mit CO zu einem koordinativ ungesättigten Zentrum



Bekannterweise ist Mn_2O_7 bei Raumtemperatur unbeständig (27) und zerfällt zu Mangandioxid. Wäßrige Lösungen von Übermangansäure verhalten sich ähnlich; die Zersetzung verläuft in neutralem Medium deutlich langsamer als in saurem oder basischem (28).

5 bis 10%ige wäßrige Lösungen von Übermangansäure wurden nach drei unterschiedlichen Verfahren hergestellt:

1. durch vorsichtiges Eintragen der entsprechenden Menge Mn_2O_7 in Wasser unter Eiskühlung
2. durch Umsetzung von Bariumpermanganat mit der äquivalenten Menge Schwefelsäure
3. durch Ionenaustausch einer Kaliumpermanganatlösung an einem Kationenaustauscher in der H^+ -Form.

Bei der dritten Methode wurde an beiden verwendeten Austauscherharzen (Dowex 50, Dow Chemicals und Lewatit S 1080, Merck) jeweils etwa 10% der eingesetzten Anionenkonzentration zu Mangan(IV)oxid reduziert, das als brauner Belag auf den Harzkügelchen zurückblieb (29).

Gibt man gereinigtes Silicagel Merck "7733" zu einer Lösung von Übermangansäure, so wird zunächst MnO_4^- an der Oberfläche des Gels adsorbiert. Nach dem Absaugen erhält man violett gefärbte Silica-Körnchen, von

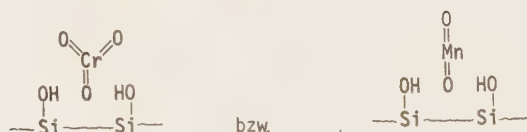
denen sich das Permanganat mit destilliertem Wasser wieder abwaschen läßt.

Bereits nach wenigen Stunden, bei Temperaturerhöhung auf 100 °C innerhalb 15 Minuten verändert sich die Farbe nach braun, und das nunmehr gebildete physisorbierte MnO_2 läßt sich durch Behandlung mit H_2O nicht mehr entfernen.

Der Reaktionsverlauf unterscheidet sich also dadurch vom Chrom-Vorbild, daß beim Permanganat die Zersetzung unter Abgabe von Sauerstoff gegenüber der Umsetzung mit den Silanolgruppen bevorzugt ist.

Trocknet man das dotierte Gel unter milden Bedingungen (70 °C/760 Torr/20 h) erhält man das gesamte Mangan an der Oberfläche in der vierwertigen Form (experimenteller Wert: 3,95). Wendet man dagegen die im Chrom-System gebräuchlichen Parameter (150 °C/20 Torr/15 h) (30) an, so sinkt die Oxidationszahl beträchtlich ab (OZ = 3,62). In der reinen Phase tritt die Zersetzung des Mangan(IV)oxids erst oberhalb von 300 °C auf (31), was als Hinweis darauf gelten kann, daß das MnO_2 an der Oberfläche in einer besonders aktiven Form vorliegt⁺⁾ .

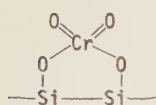
Nach der Trocknung liegen im Mangansystem - abgesehen von der Oxidationsstufe - ähnliche Verhältnisse vor wie nach einer "trockenen" Dotierung durch Verreiben von CrO_3 mit Silicagel (15):



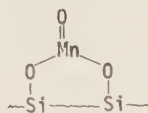
⁺⁾ Hegedüs et al. (31) unterscheiden zwischen einem "stabileren" und einem - an Fehlstellen reicheren - "aktiveren" Oxid. Die Aktivierungsenergie für den Prozeß $MnO_2 \longrightarrow MnO_{1,5} + 0,5 O$ ist bei der stabileren Form um fast 20% höher als bei der aktiveren. Selbst innerhalb einer Spezies kann man noch zwischen zwei verschiedenen Sauerstoff-Bindungszuständen differenzieren, die unterschiedliche Aktivierungsenergien für die O_2 -Desorption aufweisen (32).

wobei das Oxid in beiden Fällen überwiegend nicht molekulardispers verteilt, sondern in größeren Aggregaten vorliegt.

Während die physisorbierten Moleküle bei Temperaturerhöhung unter Wasser-
austritt zu den Oberflächenverbindungen



bzw.



reagieren sollten, verändern sich die reinen Oxidphasen im Aktivierungsschritt nicht, werden aber anschließend von Kohlenmonoxid (partiell) zu Cr_2O_3 (15) bzw. MnO reduziert.

Für den Aktivierungs- und Reduktionsschritt wurden verschiedene Reaktionsparameter verwendet. Die Ergebnisse sind in TABELLE 1 zusammengefaßt.

TABELLE 1

Einfluß der Reaktionsparameter auf die Oxidationszahl

Probe	Aktivierung	OZ _{akt}	Reduktion	OZ _{red}
1	400/ O_2 /30 ⁺⁾	3,85	500/ CO /30	2,12
2	400/ O_2 /30	3,79	500/ CO /30	2,15
3	600/ O_2 /30	3,52	500/ CO /30	2,41
4	800/ O_2 /20	3,06	500/ CO /60	3,01

Trärgel: Merck "7733"

Vorbehandlung: 70/Luft/900

Mangangehalt: Probe 1 = 1,33 Gew%, Proben 2 - 4 = 3,06 Gew%

⁺⁾ die Kurzschreibweise Temperatur [$^{\circ}\text{C}$]/Gas/Zeit [min] wird im folgenden durchgehend verwendet

Die Oxidationszahlen zeigen, daß unter den Aktivierungsbedingungen von Probe 3 und 4 selbst im Sauerstoffstrom mehr als die Hälfte des ursprünglich vorhandenen Mn(IV) in Mn(III) umgewandelt wurde, das sich unter den angegebenen Reduktionsbedingungen nicht in Mn(II) überführen läßt⁺).

Ein VIS-Reflexionsspektrum (im folgenden kurz "Reflexspektrum" genannt) der reduzierten Probe 2 zeigt ABBILDUNG 1.

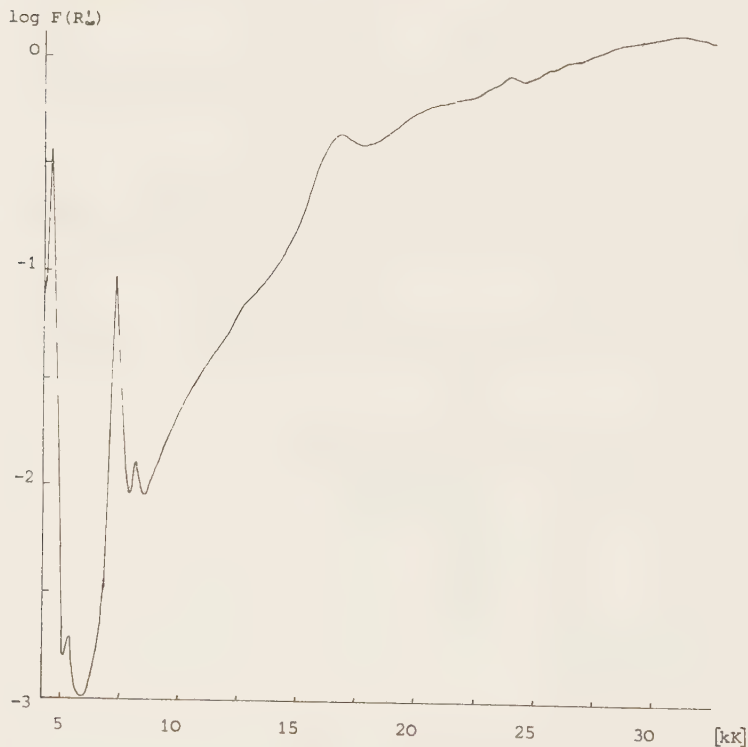


ABB. 1 Reflexspektrum von Mn(II) auf Silicagel (Probe 2 TAB. 1)

⁺) Beim reinen MnO₂ beginnt die Dissoziation unter 1 atm Sauerstoffdruck bei 493 °C (31).

2.1.2. Dotierung mit Mangan(II)nitrat

2.1.2.1. Allgemeiner Teil

Die Versuche mit HMnO_4 haben gezeigt, daß nicht das Permanganat-Ion, sondern an der Oberfläche des Kieselgels erzeugtes MnO_2 als dotierendes Agens anzusehen ist. Da Mangan(IV)oxid aber auch beim Erhitzen von Mangan(II)nitrat entsteht (31), bot sich die Möglichkeit, die umständliche Herstellung und Aufbewahrung von Übermangansäure zu umgehen.

Mangan(II)nitrat wurde bereits früher von anderen Autoren zur Dotierung von Aluminiumoxid (33),(34),(35) und Silicagel (35) verwendet. Die Untersuchungen beschränkten sich aber in allen Fällen auf Mangan(III) und Mangan(IV)-Spezies, die durch Kalzinieren an Luft bei verschiedenen Temperaturen gewonnen wurden und keine koordinativen Lücken aufweisen. Selwood et al. (33),(34) arbeiteten darüber hinaus mit so hohen Mangankonzentrationen, daß sich eine mehrere Atomlagen dicke Oxidschicht auf dem Träger bildete.

Eine chemische Bindung des Metalls an die Trägeroberfläche wurde von keinem der Autoren in Erwägung gezogen.

Eine erste, allerdings nur phänomenologische Beschreibung eines Mangan(II)-nitrat-dotierten Kontakts vom Phillips-Typ lieferten Krauss und Stach (36).

Das mit einer verdünnten Lösung des Salzes imprägnierte Silicagel ist farblos. Die Zersetzung zu MnO_2 benötigt an Luft bei 70 °C mehrere Tage, bei 150 °C etwa 15 Stunden. Ein analog zu Probe 1, TAB. 1 behandelter Kontakt zeigt innerhalb der Fehlergrenzen die gleichen Oxidationszahlen und ein identisches Reflexspektrum.

2.1.2.2. Optimierung

Nachdem sichergestellt war, daß sich mit beiden Dotierungsreagenzien in den wesentlichen Charakteristiken übereinstimmende Endprodukte schaffen ließen, galt es, die Herstellungsparameter zu optimieren. Dabei sollte in der oxidierten Stufe eine möglichst hohe und in der reduzierten Stufe eine möglichst niedrige Oxidationszahl erreicht werden. Letzteres ist zur Ausbildung einer maximalen Zahl von koordinativen Lücken notwendig.

Die erste Forderung läßt sich wiederum in Analogie zum Chrom-System erklären: dort wurden bei der Reduktion um so niedrigere Oxidationsstufen erreicht, je höher die Oxidationszahl des Ausgangsmaterials war (37).

Da sich die jeweilige Bestimmung der Oxidationszahlen als zu zeitraubend und umständlich erwies, wurde als handlicher "Qualitätsindikator" die Umsetzung mit molekularem Sauerstoff - und hierbei die im "Spontananteil" (siehe S.39) umgesetzte O_2 -Menge - herangezogen. Dieses Vorgehen hat noch den weiteren Vorteil, daß Parameter, die zwar die Oxidationszahl nicht verändern, aber den Wert der O_2 -Adsorption beeinflussen, wie z.B. die koordinative Umgebung, in die Qualitätsbestimmung mit eingehen.

Als relevante Parameter wurden folgende Größen systematisch variiert:

1. die Art des Trägers
2. die Metallkonzentration an der Oberfläche
3. Dotierungs- und Trocknungsbedingungen
4. Aktivierungstemperatur, -dauer und -gas
5. Reduktionstemperatur, -dauer und -gas

2.1.2.2.1. Variation des Trägers

Die physikalischen und chemischen Eigenschaften des Trägers spielen für die Aktivität eines heterogenen Katalysators eine entscheidende Rolle (38).

Es wurde jeweils ein Repräsentant aus folgenden drei Gruppen von Trägern ausgewählt:

1. ein saures Oxid: SiO_2 (Merck 7733)
2. ein basisches Oxid: MgO (39)
3. Al_2O_3 (Sd.-Light, Kaiser Chemicals), das in der Acidität zwischen den beiden erstgenannten steht.

Die Versuchsergebnisse sind in TABELLE 2 zusammengestellt.

Reflexspektren der reduzierten Spezies auf Aluminium- und Magnesiumoxid sind in den ABBILDUNGEN 2 und 3 wiedergegeben.

TABELLE 2

Einfluß des Trägers auf die Sauerstoffadsorption

Probe	Träger	spez. O'f1 $\left[\frac{\text{m}^2}{\text{g}}\right]^+)$	Mn [Gew%]	OZ _{red}	O ₂ _{ads} $\left[\frac{\text{mg}}{\text{gKontakt}}\right]$
5	SiO ₂	625	2,75	2,12	0,61
6	MgO	155	2,71	2,08	0,65
7	Al ₂ O ₃	340	2,92	2,60	0,00
8	SiO ₂	625	4,63	2,15	1,10
9	MgO	155	4,50	2,11	0,84

Proben 5,7,8 (6,9): Dotierung nach Methode A (B) (siehe S.184)

Trocknung: 70/Luft/900

Aktivierung: 400/O₂/30

Reduktion: 500/CO/30

Sowohl das Reflexspektrum (es stimmt in Bandenlage und -halbwidthsbreite mit einem Vergleichsspektrum von Mn₃O₄ überein) wie auch die Oxidationszahl weisen darauf hin, daß auf Aluminiumoxid die Reduktion des Mangans nicht vollständig bis zur zweiwertigen Stufe verläuft. Vielmehr bildet sich das Mn²⁺Mn³⁺O₄, ein Oxid mit Spinell-Struktur (41).

Ein ähnliches Ergebnis wurde bereits von Selwood et al. (33) erhalten, die den Einfluß der Struktur des Trägergitters für die Änderung der Oxidationszahl verantwortlich machten ("valence induction").

Beim Magnesiumoxid findet man stärkere Übereinstimmungen mit dem Silica-gel-System. Sowohl die Oxidationszahlen wie auch die Bandenstruktur des Reflexspektrums zeigen, daß an der Oberfläche ähnliche Mangan-Spezies entstanden sind wie auf SiO₂.

Die Unterschiede in den (relativen) Bandenintensitäten und -lagen können zwanglos durch eine andersartige koordinative Umgebung (u.a. Ersatz von

+) die spezifischen Oberflächen wurden nach einer modifizierten BET-Methode (40) bestimmt

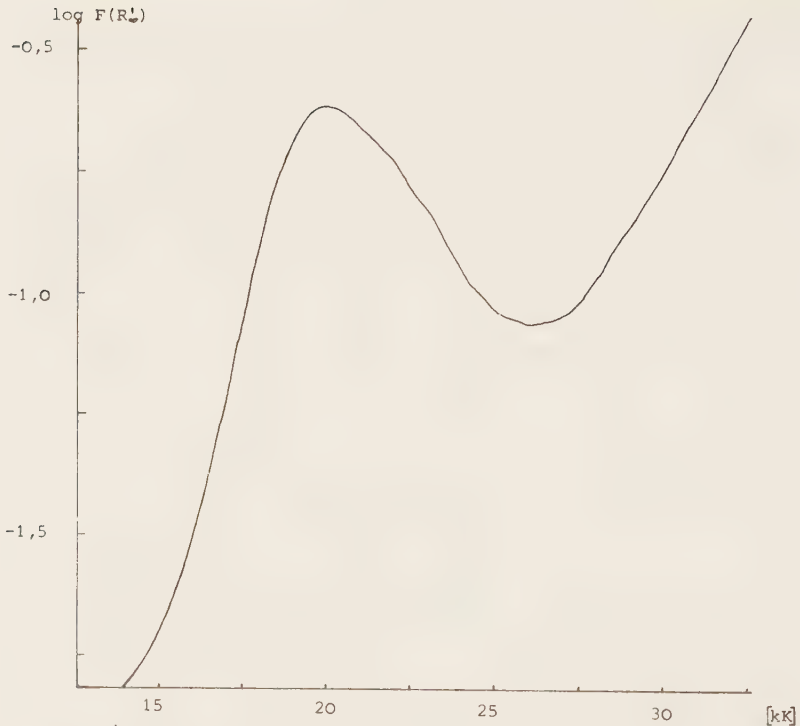


ABB. 2 Reflexspektrum von Mn(II,III) auf Aluminiumoxid

$\equiv \text{SiO}^-$ durch $-\text{MgO}^-$) gedeutet werden.

Es ist weiterhin wahrscheinlich, daß bei wäßriger Dotierung im basischen Milieu an der MgO-Oberfläche die dotierende Spezies nicht durch Zersetzung von Mangan(II)nitrat erzeugt wird, sondern daß das Metallion als Hydroxid gefällt und im anschließenden Aktivierungsschritt dehydratisiert und oxidiert wird.

Eine Erhöhung der Metallkonzentration führt beim MgO zu einer viel geringeren Steigerung der Sauerstoffadsorption als beim Silicagel. Die energetisch und sterisch günstigen Positionen an der im Vergleich zum SiO₂ kleinen Magnesiumoxidoberfläche werden offenbar bereits bei niedrigen Mangangehalten besetzt, und die an anderen Stellen gebildeten Spezies

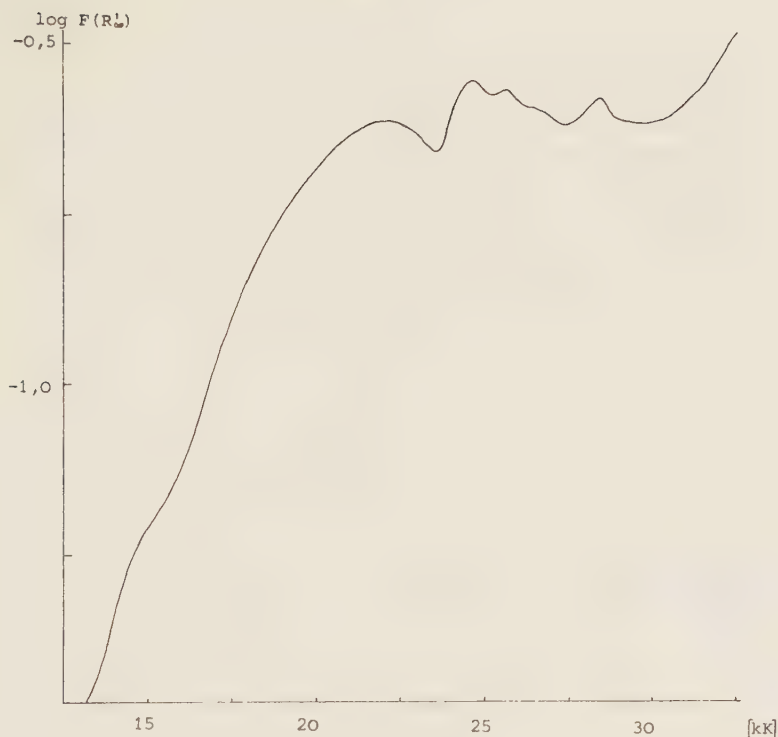


ABB. 3 Reflexspektrum von Mn(II) auf Magnesiumoxid

tragen nicht in gleichem Maße zur O_2 -Adsorption bei (siehe auch ABB. 4).

Da das verwendete Silicagel sich als gleichwertig (MgO) bzw. überlegen (Al_2O_3) gegenüber anderen Trägern erwies, fand es für die meisten der folgenden Versuche Verwendung. Darüberhinaus sind die Kieselgele auch besser charakterisiert und leichter zu handhaben als Magnesiumoxid.

Die Silicagele in sich sind wiederum nicht homogen. Das Spektrum topologischer Eigenschaften reicht - bedingt durch die unterschiedlichen Herstellungsverfahren (42) - von kugelförmigen Partikeln ohne "innere Oberfläche" (z.B. Aerosile) bis hin zu unregelmäßig geformten Körnchen mit großen Poren, die einen wesentlichen Anteil der Gesamtoberfläche ausmachen.

Weitere Parameter, die in dieser Reihe stark variieren, sind

- spezifische Oberfläche
- Konzentration von Silanol-Gruppen
- Mengenverhältnis von Oberflächen- zu "inneren" Hydroxylgruppen
- Korngröße
- sterische Stellung der Oberflächen-SiOH-Gruppen gegeneinander usw.

Das in unserer Arbeitsgruppe bisher fast ausschließlich verwendete Gel "7733" der Firma Merck nimmt unter den Kieselgelen eine Art Mittelstellung ein (siehe TAB. 3).

TABELLE 3 Kenngrößen von Silicagelen

Handelsname	spez. O'f1 $\left[\frac{\text{m}^2}{\text{g}}\right]$	Porenvolumen $\left[\frac{\text{cm}^3}{\text{g}}\right]$	Korngröße [mm]	OH/100 g ²
Grace 113	730	0,77	2 - 4	4,5
Merck 7733	625	0,56	0,2 - 0,5	4,6
SI 155 ⁺⁾	500	0,69	0,5 - 1,5	4,2
Aerosil 380	380	0,00	$7 \cdot 10^{-6}$	< 4

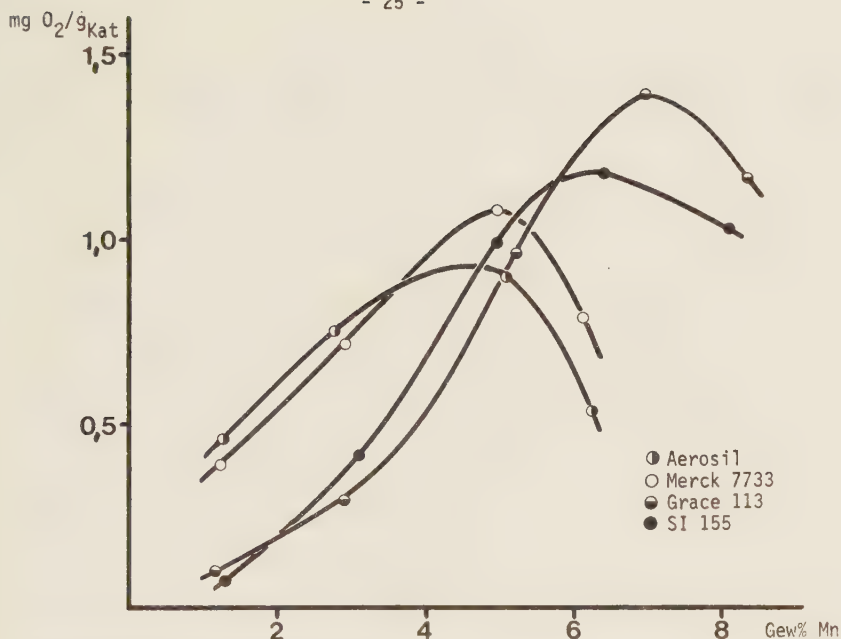
sämtliche Werte beziehen sich auf die unbehandelten Gele

Um den Einfluß des Trägers auf die Eigenschaften des Endprodukts zu bestimmen, wurden die angeführten Gele unter identischen Bedingungen mit Mangannitrat-Lösungen dotiert, dann aktiviert und reduziert und mit Sauerstoff umgesetzt. Die Ergebnisse sind in ABB. 4 wiedergegeben.

Die verwendeten Trägergele unterscheiden sich in ihrer Auswirkung auf die Sauerstoffadsorption der Kontakte nicht signifikant. Im Konzentrationsbereich < 5 Gew% Mn zeigen Aerosil und Merck 7733 bessere Ergebnisse, während die Kombination aus größerer Oberfläche plus größerem Porenvolumen bei SI 155 und Grace 113 höhere Metallgehalte erlaubt.

Die Sauerstoffaufnahme geht bei allen Kontakten nach dem Überschreiten

⁺⁾ Schuchardt SI 155 wird nicht mehr hergestellt



Versuchsbedingungen: siehe Probe 5, TAB. 2

ABB. 4 Sauerstoff-Adsorption als Funktion von Trägergel und Mangankonzentration

eines Mangangehalts von 5 - 7 Gew% wieder zurück. Bei diesen Konzentrationen sind offenbar alle reaktiven Silanolgruppen unter Bildung von $\equiv\text{Si-O-Mn-}$ Einheiten verbraucht und das überschüssige Mangan bildet eine eigene Oxidphase, die einerseits einen geringeren Umsatz mit Sauerstoff aufweist (siehe S. 39) und außerdem nicht nur den "nackten" Träger sondern auch Teile der Mangan(II)-Oberflächenverbindung bedeckt.

Der maximal mögliche Metallanteil (Reaktion aller vorhandenen Silanolgruppen) beträgt bei einem Gel mit $600 \text{ m}^2/\text{g}$ Oberfläche und $4,6 \text{ OH}/100 \text{ \AA}^2$ (43) etwa 12 Gew%. Es setzen sich also nur rund 50% der Silanolgruppen - hauptsächlich wohl aus sterischen Gründen - mit dem dotierenden Reagens um.

Die größere Oberfläche des Grace-Gels bedingt auch, daß bei jeweils

gleicher Konzentration der Dotierungslösung ein höherer Mangangehalt erreicht wird als bei Merck 7733, z.B. 1,45 gegenüber 1,10 und 5,84 gegenüber 4,35 Gew%.

Auch dieser Versuch gab keinen Anlaß, von dem bewährten Träger Merck 7733 abzuweichen, zumal die grobkörnigen Grace- und Schuchardt-Gele für die spektroskopische Arbeit weniger geeignet sind und eine deutliche Heterogenität der Partikel in der reduzierten und in der mit Sauerstoff umgesetzten Form auftrat. So konnten an einem oxidierten Kontakt drei verschiedene Fraktionen unterschieden werden, wobei sich mit wachsender Korngröße die Farbe von rotbraun über graubraun nach schwarz vertiefte. Die Farbveränderung konnte auf Unterschiede im Mangangehalt zurückgeführt werden, der 2,23 Gew%, 3,13 Gew% und 3,80 Gew% betrug, während für die gesamte Probe ein Durchschnittswert von 3,48 Gew% gefunden wurde. Eine Erklärung für dieses Phänomen steht noch aus. Chromatografie-Effekte können ausgeschlossen werden, da die Heterogenität auch bei sehr langsam und vorsichtig aufgeheizten Proben auftritt⁺⁾ .

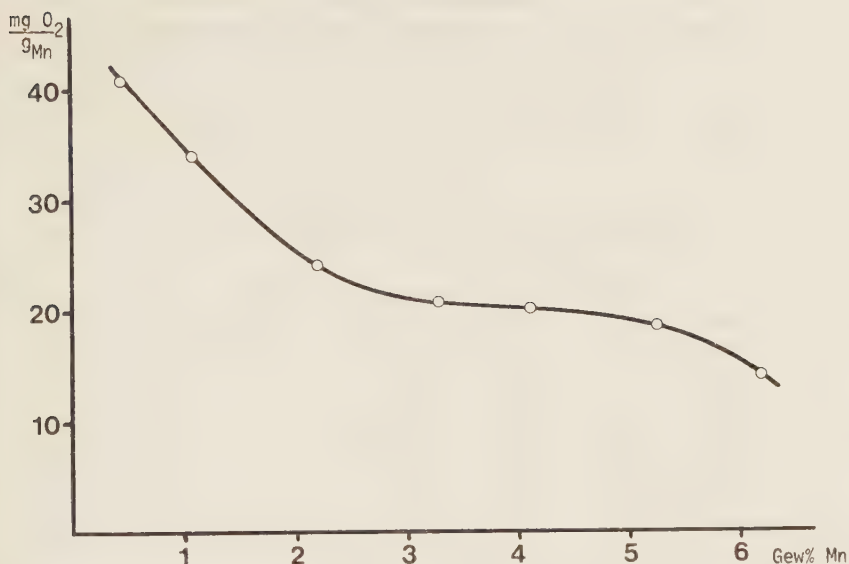
Bei allen folgenden Versuchen wurde, wenn nicht anders vermerkt, Silicagel Merck 7733 als Träger verwendet.

2.1.2.2.2. Variation der Metallkonzentration

Die Frage nach der optimalen Metallkonzentration läßt sich nicht einfach beantworten. Das günstigste Verhältnis von Metall zu Träger, das indirekt den Abstand zwischen zwei benachbarten Manganatomen bestimmt, hängt von der Reaktion ab, die an der Oberflächenverbindung ablaufen soll. Die Polymerisation eines Olefins stellt sicher andere sterische Anforderungen als der Umsatz mit Sauerstoff.

Um dennoch eine Abschätzung der optimalen Metallkonzentration für die Reaktion relativ kleiner Moleküle mit der Oberflächenverbindung zu ermöglichen, wurde der gleiche "Qualitätsindikator" wie in den vorhergehenden Versuchen verwendet.

⁺⁾ Der beschriebene Effekt ist nicht auf das Mangan-System beschränkt; Hierl (44) beobachtete ihn auch an Chrom-dotierten Gelen.



Versuchsbedingungen: wie Probe 14, TAB. 4

ABB. 5 Sauerstoffadsorption pro Mol Mn als Funktion der Metallkonzentration

Das günstigste Mengenverhältnis von Sauerstoff zu Mangan findet man bei Dotierungsgraden < 1 Gew%. Solch niedrige Konzentrationen sind aber wegen der Kleinheit der auftretenden Reaktionseffekte und des damit verbundenen großen Meßfehlers sowie wegen der geringen spektralen Absorption (siehe S.62) unpraktikabel.

Um andererseits eine zu starke Beeinflussung der Mangan-Zentren untereinander auszuschließen, sollte nach Möglichkeit die Metallkonzentration nicht über 3 Gew% gesteigert werden.

2.1.2.2.3. Variation der Trocknungsbedingungen

Die Bedeutung der Trocknungsparameter wurde bereits auf S. 16 erwähnt. Auch hier gilt es, zwei entgegengesetzten Forderungen Rechnung zu tragen:

- einerseits ergibt ein ungenügend vorgetrockneter Kontakt beim weiteren Aufheizen durch Chromatografie-Effekte ein stark heterogenes Produkt mit "schlechter" Oxidationszahl (siehe Probe 10, TAB. 4)
- andererseits ist die obere Grenze der Trocknungstemperatur durch die einsetzende Sauerstoffabspaltung am Mangandioxid gegeben.

TABELLE 4

Einfluß der Trocknungsbedingungen auf die Oxidationszahl

Probe	Behandlung	OZ _{akt}	OZ _{red}
10	---	3,60	2,44
11	150/20 Torr/1200	3,62	2,42
12	150/760 Torr/1200	3,78	2,20
13	70/20 Torr/1200	3,75	2,20
14	70/760 Torr/900	3,86	2,11

Versuchsbedingungen: 1,6 Gew% Mn auf SiO₂ Merck 7733

Aktivierung: 400/O₂/30

Reduktion: 500/CO/30

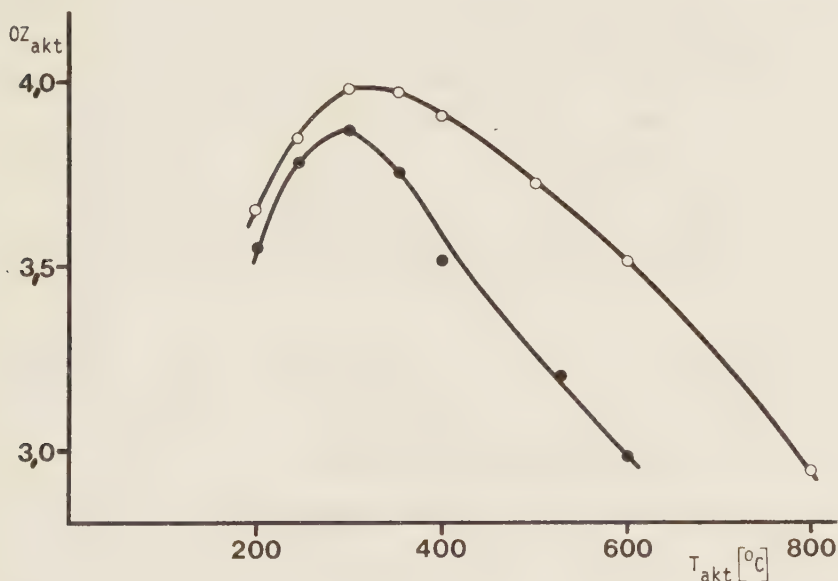
Bei allen folgenden Versuchen wurden die Trocknungsbedingungen von Probe 14 verwendet. Ein so behandelter Kontakt enthält noch etwa 5 Gew% physisorbiertes Wasser.

Die Variation der experimentellen Dotierungsmethode (siehe S.184) hatte keinen signifikanten Einfluß auf die Oxidationszahlen des Produkts.

2.1.2.2.4. Variation der Aktivierungsparameter

Die Aktivierungstemperatur ist im Chrom-System die Variable, welche die Qualität des Kontakts am stärksten beeinflußt (45). Beim Aufheizen im Sauerstoffstrom wird eine koordinative Umgebung geschaffen, die die Eigenschaften des Produkts wesentlich bestimmt. Vereinfachend kann man sagen, daß ein umso aktiverer Katalysator entsteht, je mehr (koordinierende) Silanolgruppen in der Umgebung eines Chrom-Zentrums unter Wasseraustritt zu Siloxanbrücken kondensieren. Dieser Prozeß läuft erst bei Temperaturen ≥ 500 °C mit ausreichender Geschwindigkeit ab.

Dementsprechend wurde die Aktivierungstemperatur im Bereich von 200 °C bis 800 °C variiert.



Versuchsbedingungen: 1,4 Gew% Mn auf SiO_2 Merck 7733

○ Sauerstoff ● Luft

$t_{akt} = 30$ min

ABB. 6 Einfluß der Aktivierungstemperatur auf die Oxidationszahl

Wie die grafische Darstellung zeigt, liegt einer der wesentlichen Unterschiede zwischen dem Mangan- und dem Chrom-System im Verhalten bei der Aktivierung begründet. CrO_3 bildet an der Oberfläche des Silicagels eine Verbindung, deren thermische Beständigkeit größer ist als die des reinen Oxids (46). Das Mangan erreicht dagegen bei relativ niedrigen Temperaturen die "ideale" Oxidationszahl von + 4 und weitere Temperaturerhöhung führt zur Zerstörung der adsorbierten Spezies durch Sauerstoffabgabe. Die optimale Aktivierungstemperatur von 250 °C liegt jedoch in einem Bereich, in dem - wie Rebenstorf (19) gezeigt hat - die Voraussetzungen für die

Bildung einer koordinativ ungesättigten Oberflächenverbindung wegen der hohen Konzentration an Silanolgruppen sehr ungünstig sind.

Bei der Aktivierung mit Luft erhält man "schlechtere" Oxidationszahlen als bei der Umsetzung mit Sauerstoff, da bei dem geringeren O_2 -Partialdruck von 0,21 atm das Gleichgewicht der Reaktion



nach rechts verschoben wird.

Eine Verlängerung der Reaktionszeit auf das Doppelte brachte im Bereich $T \leq 500^\circ\text{C}$ keine wesentlichen Veränderungen, führte dagegen oberhalb dieser Temperatur zu einer deutlichen "Verschlechterung" der Oxidationszahlen.

In allen folgenden Versuchen wurde - wenn nicht anders angegeben - eine Aktivierungstemperatur von 250°C verwendet.

2.1.2.2.5. Variation der Reduktionsbedingungen

Als letzter Parameter wurden die Reduktionsbedingungen variiert.

Die optimale Temperatur liegt bei 350°C , die Reaktionszeit kann von 30 auf 20 min verkürzt werden, ohne daß sich die Sauerstoffadsorption des Produkts verändert.

Außer mit Kohlenmonoxid wurden Reduktionsversuche mit Wasserstoff, Äthylen und einem Argon/Ammoniak-Gemisch vorgenommen.

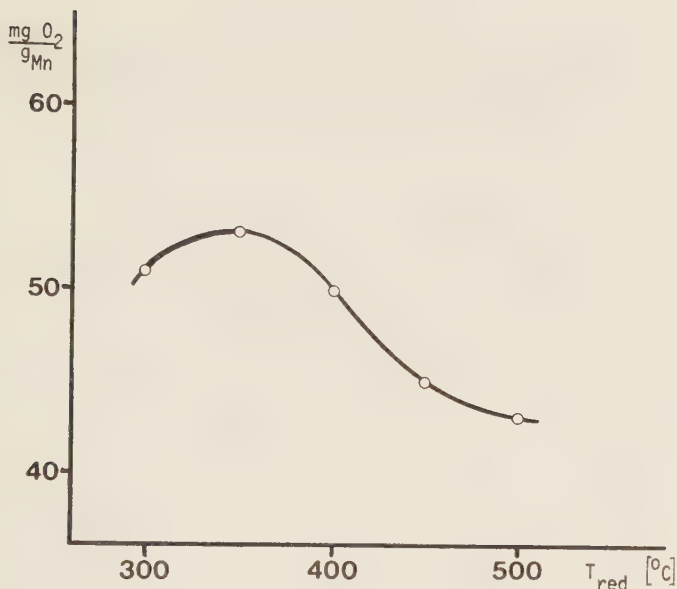
TABELLE 5

Einfluß des Reduktionsgases auf die Oxidationszahl

Gas	t_{red} [min]	OZ_{red}	Farbe des reduzierten Kontakts
Kohlenmonoxid	20	2,02	blaßgrün
Wasserstoff	30	2,08	hellgrün
Äthylen	45	2,80	hellbraun
Ammoniak	30	2,83	braun

Mangengehalt: 1,3 Gew%

Reduktionstemperatur: 350°C



Versuchsbedingungen: 1,3 Gew% Mn

t_{red} = 30 min; Reduktionsgas: Kohlenmonoxid

ABB. 7 Einfluß der Reduktionstemperatur auf die Sauerstoffadsorption

Schon die Umsetzung mit Wasserstoff liefert ein Produkt mit deutlich erhöhter Oxidationszahl⁺⁾ . Ammoniak/Argon und Äthylen reduzieren nur bis zur dreiwertigen Stufe, was insofern von Bedeutung ist, als beim technischen Phillips-Prozeß das Olefin als Reduktionsmittel wirkt (47) und die polymerisationsaktive Spezies "in situ" erzeugt.

⁺⁾ Allerdings ist dies hier nicht so gravierend wie beim Chrom-System, wo mit dem in der Reaktion entstehenden Wasser Cr₂O₃ gebildet wird (15).

2.1.2.3. Zusammenfassung der Optimierungsversuche

Unter Verwendung der Sauerstoffadsorptionswerte als Qualitätsindikator haben sich folgende Parameter als optimal erwiesen:

Trägergel: Merck 7733
Mangengehalt: 1 bis 3 Gew%
Trocknung: 70/760 Torr/900
Aktivierung: 250/O₂/30
Reduktion: 350/CO/20

Das Reflexspektrum eines solchen Produkts ist in ABB. 8 dargestellt.

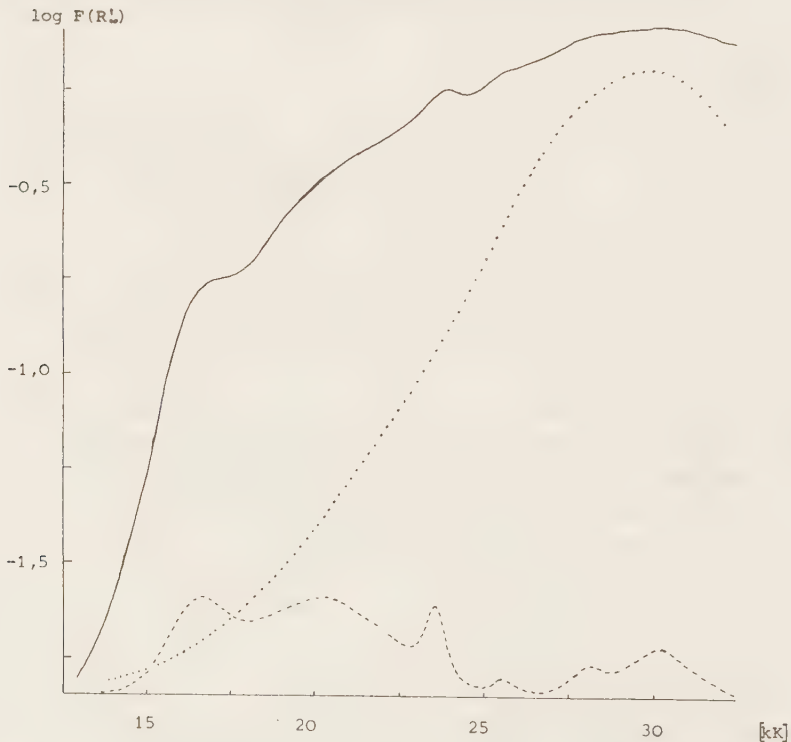
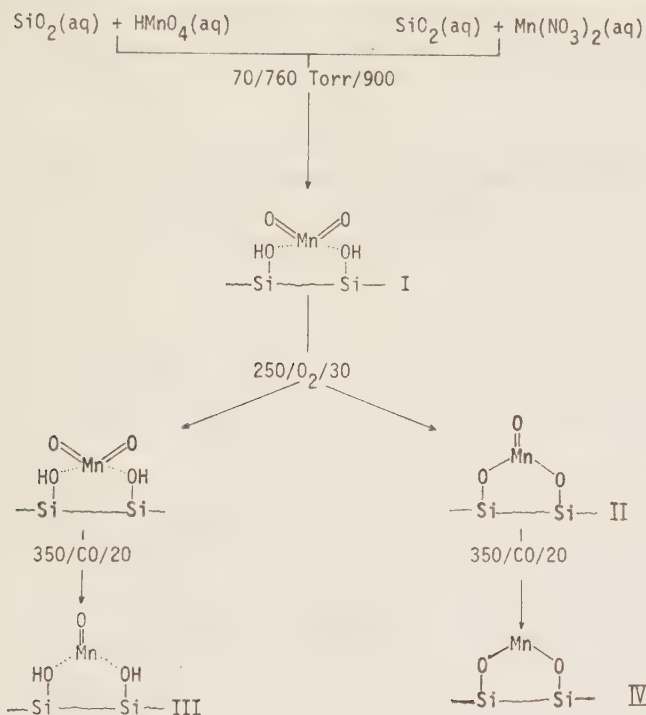


ABB. 8 Reflexspektrum von Mn(II) auf Silicagel

Schematisch kann der Reaktionsablauf folgendermaßen dargestellt werden:⁺⁾



Es ist wahrscheinlich, daß die energetisch und sterisch günstigsten Plätze an der Silicagel-Oberfläche, die zu Struktur II bzw. IV führen, als erste besetzt werden: es entsteht ein koordinativ ungesättigtes hochaktives Produkt (siehe ABB. 5, $c_{\text{Mn}} < 1 \text{ Gew\%}$).

Erhöht man die Metallkonzentration, werden auch ungünstigere Plätze besetzt, an denen die Silanolgruppen keine echte chemische Bindung mit dem Mangan mehr eingehen: das Produkt ist koordinativ stärker gesättigt und entsprechend inaktiver (ABB. 5, $1 \text{ Gew\%} < c_{\text{Mn}} < 5 \text{ Gew\%}$).

^{+) die punktierten Linien sollen koordinative Wechselwirkungen andeuten. Aus Gründen der einfacheren Darstellung wurden die Strukturen I und III mit monomerem MnO_2 bzw. MnO formuliert. Tatsächlich dürften in beiden Fällen hauptsächlich höher aggregierte Manganoxid-Cluster vorliegen.}

Bei noch höherer Dotierung bildet sich schließlich eine Manganoxidphase, die neben der freien Geloberfläche teilweise auch die Strukturen III und IV bedeckt und somit ein scharfes Absinken der Aktivität herbeiführt (ABB. 5, $c_{Mn} > 5$ Gew%).

Natürlich sind die Übergänge zwischen den einzelnen Spezies fließend, und aufgrund der energetischen und topologischen Heterogenität der Silicagel-Oberfläche dürfte bei allen Mangankonzentrationen ein breites Spektrum an Strukturen vorliegen, in dem die oben angeführten Beispiele nur Grenzfälle darstellen.

2.1.3. Dotierung mit Mangan(II)chlorid

Die bisherigen Versuche ließen die Frage offen, ob es neben dem MnO_2 noch andere Manganverbindungen gibt, die auf Silicagel eine Oberflächenverbindung bilden.

Für die Herstellung einer Struktur $-Si-O-Mn-X$ (mit $X = -Si-O^-$ oder anderen Liganden) erschien die Verwendung von Mangan(II)salzen am vielversprechendsten. Dabei muß das Anion leicht zu entfernen sein, da seine Anwesenheit die Eigenschaften der Oberflächenspezies beeinflussen könnte.

Aus diesem Grund wurde Mangan(II)chlorid als Dotierungsmittel verwendet.

Die Dotierung wurde aus verdünnter wäßriger Lösung nach Methode B (S.184) vorgenommen. Im abgezogenen Lösungsmittel konnte kein Chlorid nachgewiesen werden.

Da in diesem Fall bereits mit zweiwertigem Mangan dotiert wurde, erübrigte sich eine Aktivierungs/Reduktionsbehandlung. Die Proben wurden im Wirbelbettreaktor unter Argon auf die in TAB. 6 angegebenen Temperaturen aufgeheizt. Das aus dem Reaktor entweichende Gas wurde durch zwei mit Kalilauge bekannter Konzentration gefüllte Waschflaschen geleitet. Die durch Rücktitration erhaltenen Werte für abgespaltene $HCl^{+)}$ wurden ergänzt durch

^{+) Blindversuche mit reinem Trägermaterial zeigten, daß die Korrekturen für an der Geloberfläche adsorbiertes Chlorid bei Temperaturen ≥ 300 °C innerhalb der Fehlergrenzen der Bestimmungsmethode liegen. Die anderen Ergebnisse wurden um den Blindwert korrigiert. Hydrolyse von physisorbiertem Manganchlorid ist erst bei Temperaturen > 400 °C zu erwarten (48).}

die Bestimmung des weiterhin am Mangan gebundenen Chlorids.

TABELLE 6

Reaktionsverlauf bei der Dotierung mit Mangan(II)chlorid

Probe	T [°C]	Cl ⁻ als HCl [mMol]	Cl ⁻ als -Mn-Cl [mMol]	$\frac{\text{Cl}}{\text{Mn}}$ an der O'fl
15	50	0,3	5,0	1,8
16	100	1,2	4,1	1,5
17	200	2,2	3,2	1,2
18	300	2,5	2,7	1,0
19	400	2,8	2,4	0,9
20	500	3,3	1,9	0,8
21	800	5,2	0,0	0,1

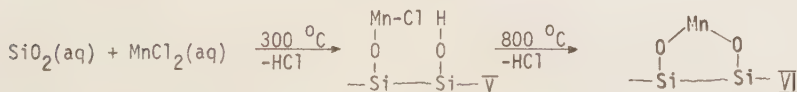
Einwaage: 14,7 g Kontakt mit 1,03 Gew% Mn = 5,5 mMol Chlorid

Reaktionszeit: 60 min

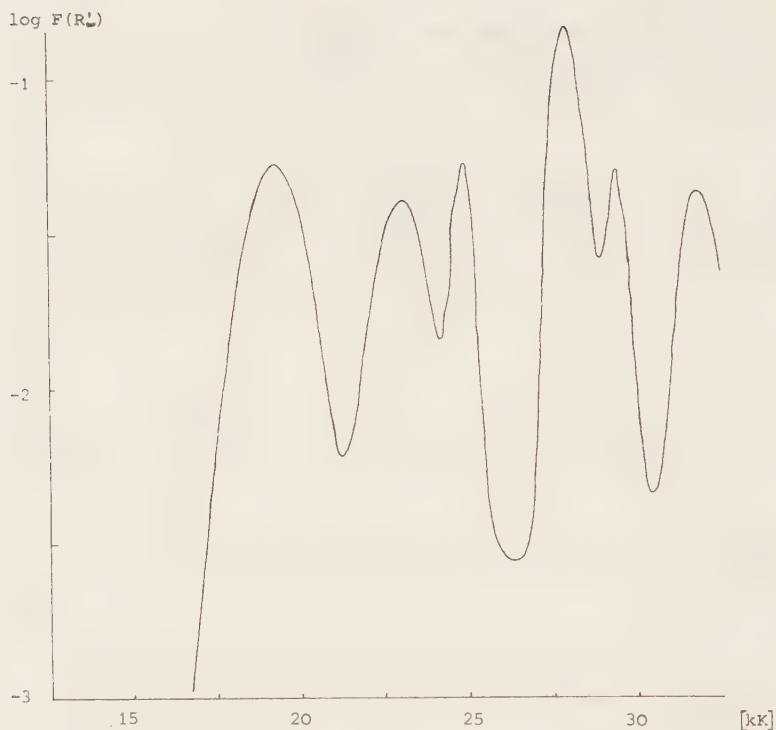
(Die Werte unterscheiden sich deutlich von den Ergebnissen von Taniguchi et al. (49), die bereits bei 100 °C ein Molverhältnis Cl:Mn von 0,8 finden. Allerdings weichen die von diesen Autoren verwendeten Parameter⁺⁾ so stark von den hier benutzten ab, daß ein quantitativer Vergleich unmöglich ist.)

Die Bildung der Oberflächenverbindung wurde auch spektroskopisch verfolgt. In ABB. 9 sind die Reflexspektren des Ausgangsmaterials sowie der Proben 16 und 19 wiedergegeben.

Nach den bisherigen experimentellen Ergebnissen kann der Reaktionsverlauf durch folgendes Schema dargestellt werden:



⁺⁾ Träger durch Hydrolyse von Äthyl-orthosilikat gewonnen, Mangangehalt 0,1 Gew%, Dotierung aus ammoniumacetathaltiger Lösung



AEB. 9a Reflexspektrum von $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Aufgrund der unterschiedlichen Reaktivität gegenüber Sauerstoff (siehe S.42) können die Strukturen IV und VI nicht identisch sein. Eine Verbindung mit dem gleichen Reflexspektrum wie VI läßt sich aus II durch Reduktion bei hohen Temperaturen ($\geq 800^\circ\text{C}$) erzeugen, was darauf hindeutet, daß die Reaktionstemperatur der entscheidende Parameter ist.

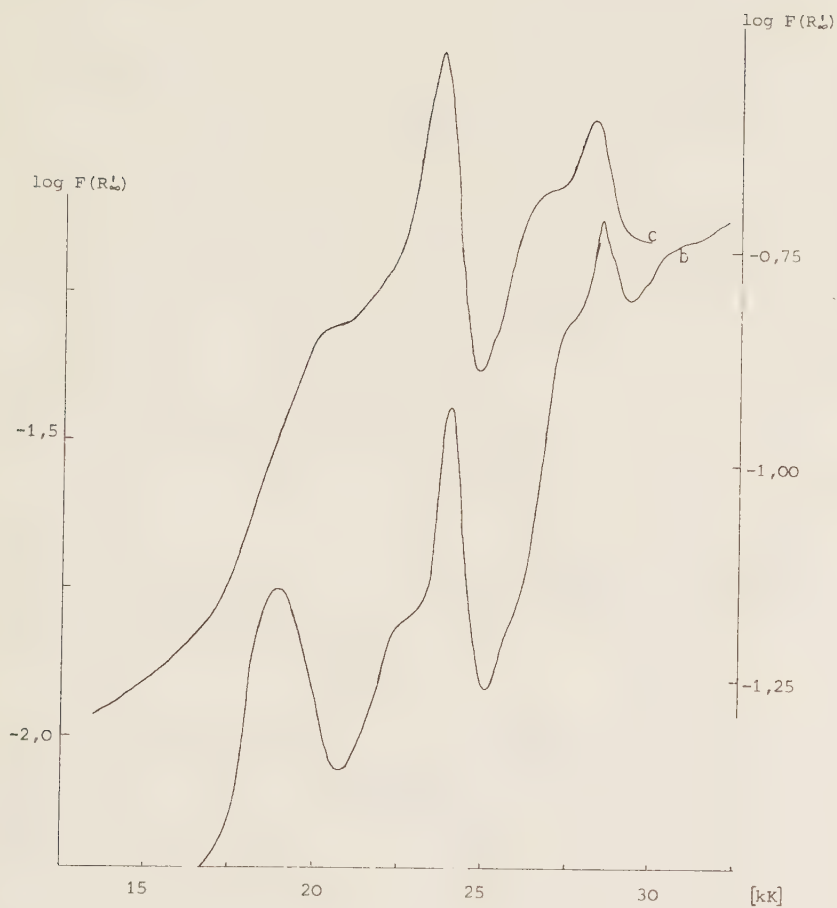


ABB. 9b Reflexspektrum von Probe 16 (linke Skala)

9c Reflexspektrum von Probe 19 (rechte Skala)

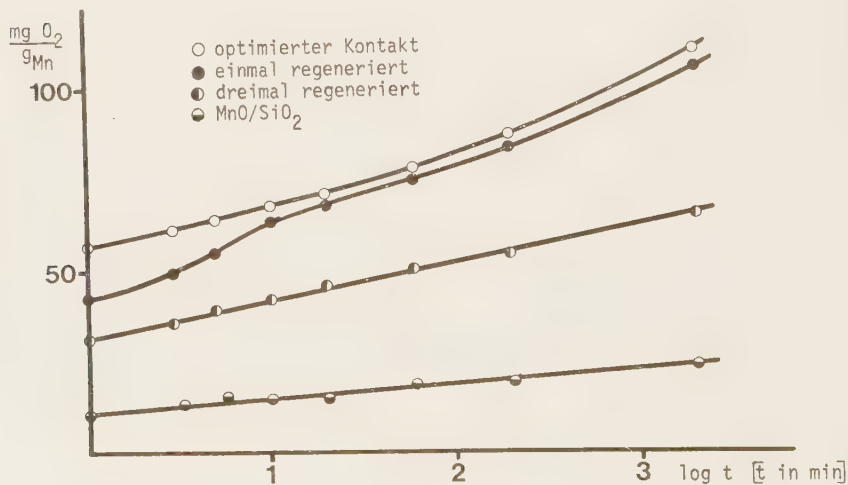
2.1.4. Reaktionen an den aus wäßriger Lösung hergestellten Oberflächenverbindungen

2.1.4.1. Umsetzung mit Sauerstoff

Die charakteristischste Eigenschaft der unter 2.1.1. und 2.1.2. hergestellten Produkte ist ihr spontaner Umsatz mit molekularem Sauerstoff unter Braunfärbung und Temperaturerhöhung.

Ein solches Verhalten zeigt auch das durch thermische Zersetzung von Mangan(II)carbonat (50) bzw. Mangan(II)oxalat (51) in reiner Phase bzw. an der Oberfläche von Trägern (52)-(55) erzeugte Mangan(II)oxid. Reines MnO geht allerdings beim Erhitzen auf Temperaturen $500^{\circ}C$ in eine "totgebrannte" sauerstoffunempfindliche Spezies über (56).

Die Sauerstoffaufnahme eines optimierten Kontakts wurde bei Raumtemperatur sowohl gravimetrisch als auch volumetrisch verfolgt. Da das adsorbierte Gas sich bei 10^{-3} Torr nicht abpumpen ließ, stimmen die mit beiden Methoden erhaltenen Ergebnisse überein (siehe ABB. 10).



Mangangehalt: 1,15 Gew%; Regenerierung: $250/O_2/30$; $400/CO/30$

ABB. 10 Sauerstoffadsorption an einem optimierten Kontakt als Funktion der Zeit

Zum Vergleich wurden die Sauerstoff-Adsorptionswerte eines feinverteilten Mangan(II)oxids auf Silicagel Merck 7733⁺⁾ in die Abbildung mit aufgenommen. Bei monomolekularer Verteilung dürfte das Oxid bei der verwendeten Mangankonzentration (2,75 Gew%) höchstens 1/3 der Oberfläche belegen. Der geringe Wert der Sauerstoffadsorption läßt zwei Möglichkeiten der Deutung: entweder besitzt das feinverteilte MnO nur etwa 20% der Aktivität unserer Oberflächenverbindung, oder durch Bildung von MnO-Kristalliten ist der größere Teil des Oxids dem Angriff des Sauerstoffs entzogen.

Die Reaktion mit O₂ läßt sich in zwei Anteile aufspalten:

1. die spontane Umsetzung, die von Braunfärbung und Temperaturerhöhung begleitet ist
2. eine langsam verlaufende Umsetzung, die ohne meßbare Temperatureffekte zu einer Farbvertiefung führt.

Ein solcher Verlauf steht im Gegensatz zum Chrom-System, bei dem die Zugabe von Sauerstoff praktisch quantitativ zurück zu Cr(VI) führt (57)⁺⁺⁾.

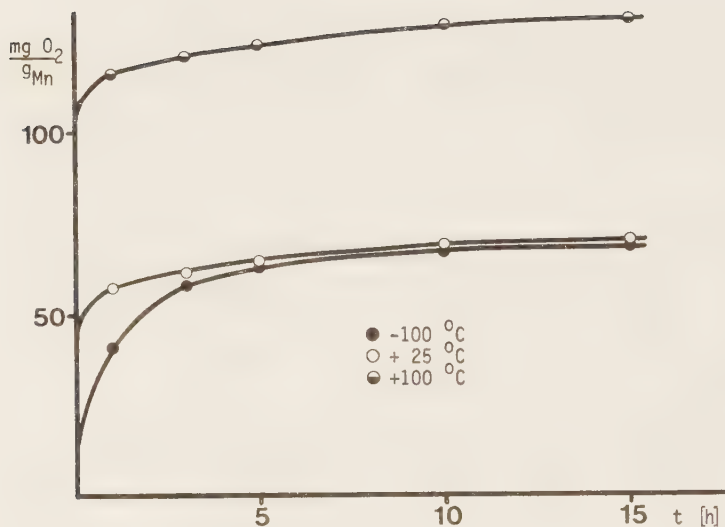
Weiterhin liefert die Oxidation nicht wieder die aktivierte Spezies zurück, sondern Mangan der Oxidationsstufe + 3, was in dieser Arbeit durch spektroskopische Identifizierung des Mangan(III)-pyrophosphat-Komplexes (58) bzw. von Yao und Shelef (55) durch quantitative Analyse der Veränderung des EPR-Signals sichergestellt werden konnte.

Die in ABB. 10 mitaufgeführten Kurven für "regenerierte" Kontakte (das sind solche, die nach der Reaktion mit Sauerstoff einem erneuten Aktivierungs/Reduktionszyklus unterworfen wurden) zeigen, daß durch die wiederholte thermische Behandlung zunächst der Spontananteil, schließlich aber auch der Totalumsatz beeinträchtigt werden.

Die Temperaturabhängigkeit der Reaktion mit Sauerstoff im Bereich von - 100 °C bis + 100 °C ist in ABB. 11 dargestellt.

⁺⁾ hergestellt durch thermische Zersetzung von MnCO₃/SiO₂ (siehe S. 186)

⁺⁺⁾ obwohl an der Oxidation alle Cr(II)-Zentren teilnehmen, gibt es doch Unterschiede in der Reaktivität der einzelnen Spezies (45).



Mangengehalt: 1,15 Gew%

ABB. 11 Sauerstoffumsatz als Funktion der Reaktionstemperatur und der Zeit

Auch hier reagiert der "Spontananteil" weitaus empfindlicher auf Änderungen der Versuchsbedingungen als der Totalumsatz.

Steigert man die Temperatur auf ≥ 200 °C, beginnt merkliche Bildung von Mangan(IV).

Schließlich wurde noch mittels einer Nernst'schen Zelle aus stabilisiertem Zirkondioxid^{+) der Sauerstoffpartialdruck eines Inertgases nach dem Durchströmen einer mit Mangan-Kontakt gefüllten Säule gemessen. Der experimentelle Wert beträgt $10^{-17,3}$ atm und liegt damit um etwa acht}

^{+) Stabilisiertes Zirkondioxid leitet im Temperaturbereich von 600 -}

Zehnerpotenzen unter der bisher niedrigsten vergleichbaren Angabe (McIlwrick und Phillips (54), gemessen an MnO auf Celit).

Peroxid-Bildung konnte - im Gegensatz zum Vanadin-System (61) - weder naßchemisch noch spektroskopisch nachgewiesen werden.

Das Reflexspektrum der oxidierten Spezies (ABB. 12) zeigt im sichtbaren Bereich nur eine, aufgrund der zu erwartenden Jahn-Teller-Verzerrung allerdings sehr breite Bande mit einem $\log F(R)$ -Wert von $\approx 0,7$. Ein solches Spektrum ist für d^4 -Systeme in oktaedrischen Ligandenfeldern charakteristisch.

Die Wellenzahl des Absorptionsmaximums (21,1 kK) stimmt mit dem Wert für das $Mn(H_2O)_6^{3+}$ gut überein. Hartmann und Schläfer (62) ordnen dieser Bande einen ${}^5E_g \rightarrow {}^5T_{2g}$ -Übergang zu.

Dagegen ist die Spektreninterpretation von Tandon und Gupta (63) für das Mn_2O_3 m.E. nicht zutreffend. Die Autoren gehen von einem "low spin" d^4 -System aus, was zur Voraussetzung hat, daß die Oxidionen ein Ligandenfeld der Stärke $\approx 30\,000\text{ cm}^{-1}$ erzeugen können (im MnO mit sechs O^{2-} -Liganden liegt Δ bei $10\,000\text{ cm}^{-1}$; siehe TAB. 15). Zudem ordnen sie der ersten Bande einen Interkombinationsübergang ${}^3T_{1g} \rightarrow {}^1A_{1g}$ zu, der eine um den Faktor 10^1 bis 10^2 geringere Intensität aufweisen müßte als tatsächlich beobachtet wird.

Die zweite Bande bei 29,5 kK kann als "charge-transfer"-Absorption angesehen werden.

1700 °C den elektrischen Strom ausschließlich in Form von Sauerstoffionen (59). Trennt man zwei Räume I und II mit verschiedenen Sauerstoffpartialdrücken durch eine Wand aus hochoverhitztem ZrO_2 , so kann an den Phasengrenzen mit geeigneten Elektroden die Nernst-Spannung

$$U = (RT/4F) \ln p_{O_2}^I / p_{O_2}^{II}$$

abgegriffen werden. Die Methode läßt sich in einem Arbeitsbereich von einigen Atmosphären bis 10^{-23} atm anwenden (60).

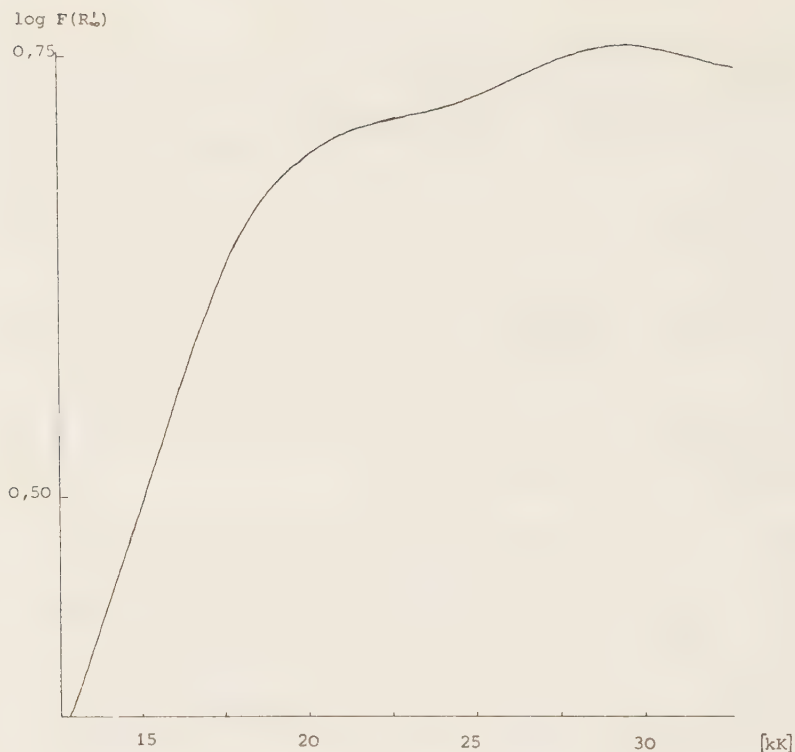


ABB. 12 Reflexspektrum von Mangan(III) auf Silicagel

Die Manganchlorid-dotierten Kontakte zeigen keine spontane Sauerstoffempfindlichkeit. Erst bei mehrstündigem Stehenlassen unter O_2 färben sie sich leicht braun-violett. Die Effekte sind so gering, daß sie bei Einwaagen von etwa 20 g innerhalb der Fehlergrenzen der Meßmethode, d.h. in der Größenordnung $\leq 5\%$ der Umsätze an den weiter oben behandelten Kontakten liegen.

2.1.4.2. Adsorption von CO und N₂

Die erstaunliche Reaktionsfähigkeit der Chrom(II)-Oberflächenverbindung beruht auf dem Bestreben zur Auffüllung der Koordinationslücken durch σ - und π -Donor sowie π -Akzeptor-Molekülen (30),(64),(65).

Das Fehlen koordinativer Sättigung ist aber nicht die einzige Voraussetzung für die Reaktion mit solchen Liganden. Der in diesen Fällen betätigte, zuerst von Chatt und Duncanson (66) beschriebene Bindungsmechanismus stellt an das Metallatom bzw. -ion die Anforderungen:

1. Elektronendichte der Liganden in unbesetzten σ -Bahnfunktionen unterbringen und
2. Elektronen aus gefüllten d_{π} -Metallorbitalen auf π^* -Funktionen der Liganden übertragen zu können.

Wie die experimentellen Ergebnisse zeigen (siehe TAB. 7), sind im Falle der Mangan-Oberflächenverbindung eine oder beide der Voraussetzungen

- fehlende koordinative Sättigung
- eine elektronische Struktur, die den Anforderungen 1 und 2 (siehe oben) entspricht

nicht gegeben, da nur ein geringer Anteil der Zentren mit CO bzw. N₂ reagiert.

Daß die Adsorption von CO und N₂ bei - 50 °C - anders als beim Cr(II) (19) - ungefähr in gleicher Quantität verläuft, läßt darauf schließen, daß es im Mangan-System zwar nur wenige (<10% des Gesamt-Metallgehalts) aktive Zentren gibt, deren Reaktivität dann aber ausreicht auch sehr koordinationsfähige Moleküle zu binden.

Da bei Raumtemperatur weder CO noch N₂ adsorbiert werden, ist keine Veränderung in den Reflexspektren zu beobachten. Die deutlich intensivere Farbe des Kontakts unter CO bei Reduktionsbedingungen muß demnach als Temperatureffekt angesehen werden.

TABELLE 7

Gravimetrische Bestimmung der CO- und N₂-Adsorption an einem optimierten Kontakt

Probe	Gas	T [°C]	m _{ads} [mg]	Molverhältnis	$\frac{Lig}{Mn}^{ads}$
22	CO	20	0	0,00	
23	CO	-50	19,7	0,08	
24	N ₂	20	0	0,00	
25	N ₂	-50	16,7	0,06	
26	N ₂	-100	44,2	0,17	

Mangangehalt: 2,1 Gew%; Einwaage: 9,3 mmol Mn

Reaktionsbedingungen: p_{Gas} = 760 Torr; t = 15 min

alle Werte sind um die Adsorption an gleichbehandeltem Träger korrigiert⁺)

2.1.4.3. Umsetzung mit Stickstoffoxiden

Während NO mit der Chrom(II)-Oberflächenverbindung einen Komplex der Zusammensetzung Cr(NO)_2 bildet (57), wirkt es auf MnO als Oxidationsmittel (55).

Die experimentellen Ergebnisse (siehe TAB. 8) zeigen, daß an der Mn(II)-Oberflächenverbindung bei -50 °C mehrere Reaktionen ablaufen müssen.

⁺) Diese Korrektur ist, wie schon Hierl und Krauss (30) gezeigt haben, nicht unproblematisch. Durch den Austausch von Silanol- durch -Si-O-Mn-Gruppen werden ja nicht nur diese geringen Oberflächenanteile ($\approx 12 \text{ m}^2/\text{g}_{\text{SiO}_2}$ bei 1%iger Dotierung) sondern auch die in Wechselwirkung mit dem Metallzentrum stehende Umgebung und deren Adsorptionscharakteristiken verändert. Daher ist in allen Fällen, in denen der Träger zum Gesamtumsatz beiträgt, die experimentelle Aussage wesentlich unschärfer.

TABELLE 8

Umsetzung eines optimierten Kontakts mit Stickstoffoxiden

Probe	Mn [mmol]	Gas	T [°C]	m _{ads} [mg]	davon m _{O₂} [mg]
27	9,07	NO	-50	29,8	5,2
28	9,07	NO	+80	5,2	5,2
29	10,5	NO ₂	+20	157	60
30	10,8	NO ₂	+20	96	16
31	9,23	N ₂ O	-50	18	--

Reaktionsbedingungen: p_{Gas} = 760 Torr; bei Probe 29: p_{NO₂} = 12 Torr
t = 30 min

bei Probe 30 handelt es sich um einen oxidierten Kontakt (OZ = 2,44);
der relative Fehler der Messungen an den Proben 29 bis 31 liegt bei
± 10%, da hier eine beträchtliche Adsorption am Träger auftrat.

Das bei Raumtemperatur aufgenommene Reflexspektrum des mit NO umgesetzten Kontakts ist mit dem der oxidierten Verbindung bis auf eine geringe langwellige Verschiebung der Charge-Transfer-Bande identisch. Als Reaktionsprodukt konnte im Gasraum massenspektroskopisch N₂O identifiziert werden:



Mangan in der Oxidationsstufe +3 wurde, wie auf S. 39 beschrieben, nachgewiesen.

Die Gewichtszunahme, die nach der Behandlung 80 °C/10⁻³ Torr erhalten blieb, muß als gebundener Sauerstoff angesehen werden. Diese Interpretation wird dadurch gestützt, daß der Unterschied zwischen der Sauerstoffaufnahme eines bei Raumtemperatur mit NO umgesetzten und eines "nackten" Kontaktes (umgerechnet) ebenfalls ≈ 5 mg beträgt.

Stickstoffmonoxid ist allerdings nur imstande, besonders aktive Mangan-Zentren zu oxidieren. Während O₂ nach einer Reaktionszeit von 30 min zu einer Oxidationszahl von 2,43 führt, erreicht man mit NO nur 2,08.

Adsorption von NO und N₂O an der Mangan(III)-Oberflächenverbindung konnte nicht festgestellt werden (zum Verhalten von NO₂ siehe unten).

Als besonders kompliziert erwies sich die Reaktion mit Stickstoffdioxid. Zunächst erfolgt ein Farbumschlag von blaßgrün nach hellbraun, der auch bei der Reaktion mit NO auftritt. Gleichzeitig bildet sich eine schwarzbraune Front aus, die mit einer Geschwindigkeit von etwa 1 mm/min unter deutlicher Temperaturerhöhung den Kontakt durchläuft. Beim Abpumpen der Reaktionsgase wird in der Kühlfalle nicht farbloses N₂O₄ sondern blaues N₂O₃ aufgefangen. Massenspektroskopisch konnte außerdem N₂O nachgewiesen werden. Das "Ausgasen" der Proben verlief sehr langsam und war bei 20 °C/10⁻³Torr erst nach einer Stunde abgeschlossen.

Der Reaktionsverlauf läßt sich folgendermaßen skizzieren:

Im ersten Schritt wird die Mangan(II)-Oberflächenverbindung oxidiert



Aufgrund des Druckgefälles im evakuierten Reaktionsgefäß breitet sich das entstandene NO rasch im gesamten Volumen aus und oxidiert dabei die aktivsten Mangan-Spezies gemäß Gleichung (i) S. 45.

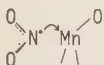
Das Reaktionsprodukt N₂O vermindert das Druckgefälle; die Diffusionsgeschwindigkeit des NO₂ wird für die Gesamtgeschwindigkeit der weiteren Reaktionsschritte bestimmend.

Wie die naßchemische Analyse des mit NO₂ umgesetzten Kontakts (OZ = 2,72) zeigt, wirkt NO₂ als stärkeres Oxidationsmittel als NO (OZ = 2,08) und Sauerstoff (OZ = 2,45); dies bedeutet, daß auch Mangan(II)-Zentren oxidiert werden, die sich mit NO nicht umsetzen.

Parallel zur Oxidation erfolgt Koordination von N₂O, NO und NO₂ an der Mangan(II)-Oberflächenverbindung, sowie von NO₂ an Mangan(III)-Zentren (vgl. Probe 30, TAB. 8).

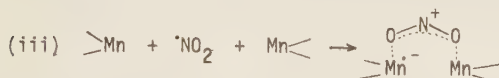
Die Bildung der letztgenannten Spezies macht sich im Reflexspektrum durch eine Verschiebung der Charge-Transfer-Bande gegenüber dem Spektrum eines oxidierten Kontakts um etwa 100 nm in den längerwelligen Bereich bemerkbar, die sich durch die leichte Anregbarkeit des einsamen Elektrons am

Stickstoff erklären läßt:



Den Koordinations/Oxidations-Mechanismus kann man schematisch folgendermaßen darstellen:

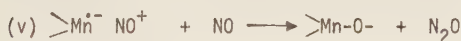
im ersten Schritt wird das ungepaarte Elektron des NO_2 auf das Manganatom übertragen, wobei Stickstoffdioxid als Brückenligand wirken kann



das Zwischenprodukt reagiert schnell weiter nach



Bei der Umsetzung mit NO ist die Elektronenübertragung ebenfalls möglich, Oxidation kann dagegen erst bei Stoß einer weiteren NO-Molekel eintreten:



2.1.4.4. Umsetzung mit polymerisierbaren Gasen

2.1.4.4.1. Umsetzung mit Äthylen

Der technisch bedeutendste Prozeß, der an der koordinativ ungesättigten Oberflächenverbindung Cr(II)/SiO_2 abläuft, ist die Polymerisation von Äthylen.

Vor allem in der Patentliteratur gibt es eine ganze Anzahl von Publikationen, die Mangan auf Trägern als Komponente von Polymerisationskatalysatoren beschreiben (67)-(69); die untersuchten Systeme unterscheiden sich jedoch stark von dem hier verwendeten:

- entweder handelt es sich nicht um Oberflächenverbindungen (68), oder
- es werden Aluminiumalkyle als Kokatalysatoren verwendet (68),(69), oder
- Mangan liegt in Oxidationsstufen > 2 vor (67)-(69).

Allen Verfahren gemeinsam ist die schlechte Produktivität, die um mindestens drei Zehnerpotenzen unter der des Phillips-Prozesses liegt (300 000 bis 700 000 $\frac{\text{g PA}}{\text{g Cr h}}$ bei 30 atm Äthylen-Druck, +100 °C und Cyclohexan als Lösungsmittel (70)).

In einer vergleichenden Untersuchung von Katalysatoren des Ziegler-Natta-Typs bezeichnet Boor jr. (71) die verwendeten Mangan-Derivate als die inaktivsten der ersten Übergangsmetallreihe.

Auch an den von Krauss und Stach (36) hergestellten Kontakten konnte in Vorversuchen keine Polymerisation festgestellt werden.

Zunächst wurde die Reaktion der Mangan-Oberflächenverbindung mit Äthylen unter den Bedingungen des Phillips-Prozesses (siehe oben) untersucht. Dabei fand nicht nur der reduzierte (Mn(II)) sondern auch der aktivierte (Mn(IV)) und der mit trockenem Sauerstoff oxidierte (Mn(III)) Kontakt Verwendung. Die Ergebnisse sind in TAB. 9 zusammengestellt.

TABELLE 9

Polymerisation von Äthylen unter Phillips-Bedingungen an Mangan-Oberflächenverbindungen

Probe	Behandlung	Produktivität $\left[\frac{\text{g PA}}{\text{g Mn h}} \right]$
32	aktiviert	1,1
33	reduziert	4,8
34	oxidiert	0,9
35	---	0,0

Mangangehalt: 1,1 Gew%; Reaktionszeit: 20 Stunden

Probe 35 ist "gleichbehandeltes" Silicagel

Unter Phillips-Bedingungen ist somit die Produktivität des Mangansystems um etwa fünf Zehnerpotenzen geringer als die des Cr(II)/SiO₂.

Die erheblich geringere katalytische Aktivität zeigt sich auch im IR-Spektrum (ABB. 13): die charakteristischen C-H -Valenzschwingungen des Polyäthylens bei 2840 und 2920 cm^{-1} treten bei der Umsetzung am Mangan-Kontakt nur außerordentlich schwach auf.

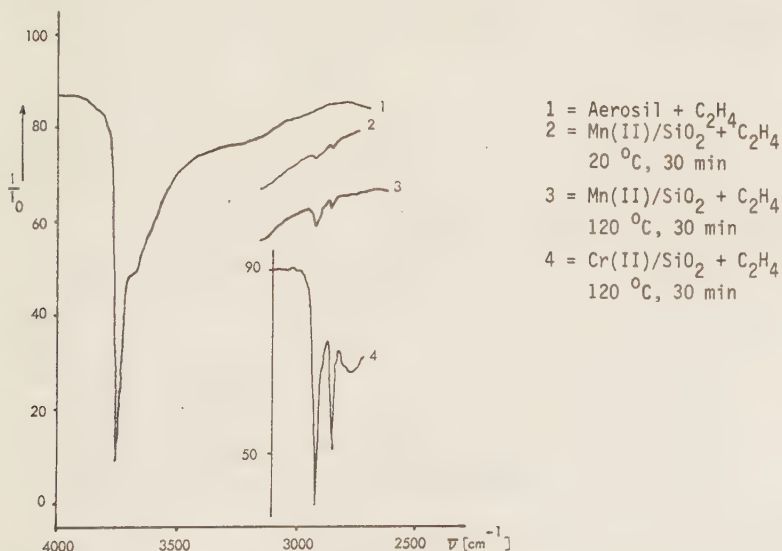


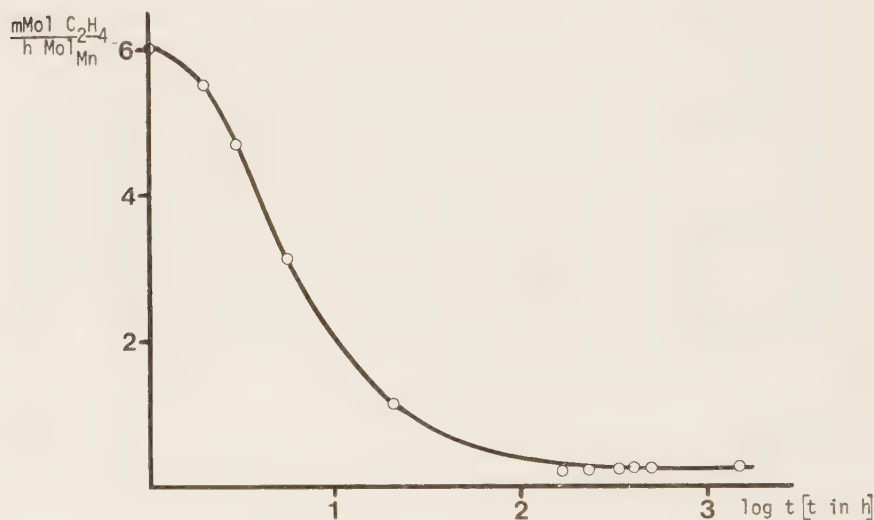
ABB. 13 IR-Spektrum an einem Chrom- bzw. Mangan-Kontakt nach der Umsetzung mit Äthylen

Als nächstes sollte untersucht werden, welcher Schritt der Polymerisation, nämlich Koordination des Monomeren bzw. Propagation (11) beim Mangan gehemmt ist.

Dazu wurde die Reaktion bei Atmosphärendruck und Raumtemperatur untersucht. Da unter diesen Bedingungen die Umsätze sehr gering sind (Faktor gegenüber Phillips-Bedingungen $\approx 10^{-3}$) mußte mit großen Chargen gearbeitet werden. Um nicht die Diffusionsgeschwindigkeit des Olefins zum bestimmenden Parameter zu machen, wurde der Versuch in einer Umwälzapparatur durchgeführt, in der eine Membranpumpe einen konstanten Gasstrom von 200 ml/min erzeugte.

Erst nach mehreren Tagen Reaktionszeit bildete sich an der Oberfläche der Silica-Partikel makroskopisch sichtbar weißes Polyäthylen.

In ABB. 14 ist die Reaktionsgeschwindigkeit des Olefins mit der Oberflächenverbindung als Funktion der Zeit aufgetragen.



Träger: Schuchardt SI 155⁺); Mangengehalt: 3,94 Gew%
das im Vergleichssystem ("gleichbehandeltes" Mn-freies Silicagel) verbrauchte Volumen an Äthylen wurde jeweils abgezogen

ABB. 14 Reaktionsgeschwindigkeit von Äthylen an einer Mangan(II)-Oberflächenverbindung als Funktion der Zeit

Nach Abschluß des Versuchs wurde das Reaktionsgas massenspektroskopisch untersucht. Neben den Verunreinigungen des eingesetzten Gases (Äthan, Propan, Propen, Buten) konnten bis Masse 120 keine Oligomere festgestellt werden, sodaß das volumetrische Meßergebnis nicht durch gasförmige

⁺) Merck 7733 war wegen des zu großen Strömungswiderstandes nicht geeignet

Reaktionsprodukte verfälscht sein kann⁺⁾.

Das mittlere Molekulargewicht des entstandenen Polyäthylens beträgt 220 000 g/Mol⁺⁺⁾. Um eine solche Polymerenkette zu bilden, sind etwa 8 000 Monomer-Einheiten erforderlich. Aus dem Gesamtumsatz (44,6 mMol) und der Mangankonzentration läßt sich der Anteil der polymerisationsaktiven Zentren zu 0,01% des Gesamtmetallgehalts berechnen.

In ABB. 14 lassen sich die auf Adsorption bzw. Polymerisation zurückzuführenden Anteile des Äthylen-Umsatzes deutlich unterscheiden. Das Adsorptionsgleichgewicht ist nach etwa 24 Stunden erreicht, und in der Folgezeit findet Polymerisation mit nahezu konstanter Geschwindigkeit statt.

In ABB. 15 ist die Reaktionsgeschwindigkeit von Äthylen mit der Oberflächenverbindung bei +100 °C aufgetragen.

Die Reaktion bei +100 °C unterscheidet sich in folgenden Punkten von der Polymerisation bei Raumtemperatur:

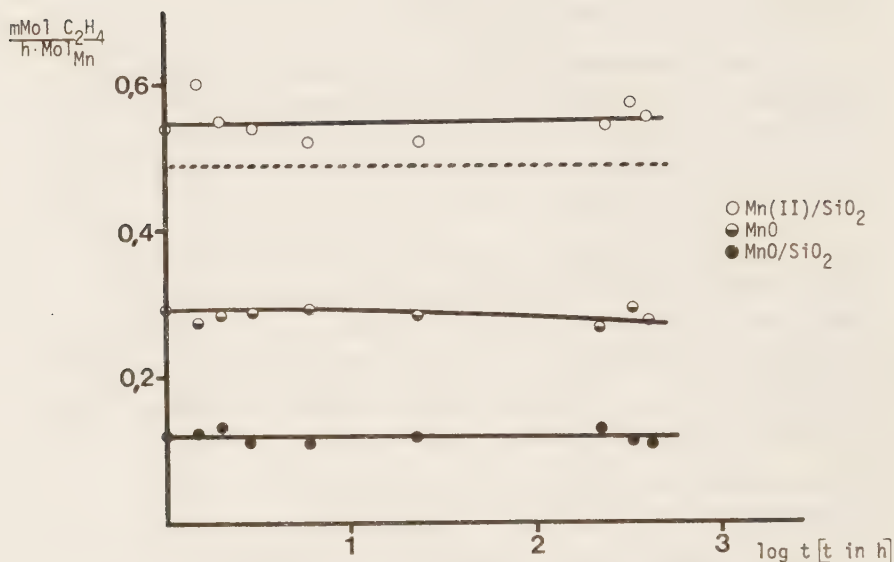
- eine nennenswerte Adsorption von Olefin findet nicht statt
- die Polymerisation an den aktiven Zentren setzt sofort ein und
- verläuft mit etwa der doppelten Geschwindigkeit wie bei Raumtemperatur.

Weiterhin sind in ABB. 15 zum Vergleich noch die Reaktionsgeschwindigkeiten für die Umsetzung von C_2H_4 an reinem MnO und an feinverteiltem MnO auf Silicagel eingezeichnet. Bei der Berechnung der Werte für reines MnO wurden nur die Manganatome berücksichtigt, die auch tatsächlich an der Oberfläche des Oxids liegen⁺⁺⁺⁾ (sozusagen $Mn(II)$ auf MnO), während beim System MnO/SiO_2 zunächst eine monomolekulare Bedeckung des Trägers angenommen wurde. Wie die experimentellen Ergebnisse zeigen (die Kurve für feinverteiltes MnO liegt unter der für das reine Oxid), ist die Annahme unrealistisch. Rechnet man die von Yao und Shelef (55) erhaltenen Schicht-

⁺⁾ der Peak bei Masse 56 (C_4H_8) war allerdings deutlich vergrößert

⁺⁺⁾ Die Werte für Niederdruck-Polyäthylen nach dem Phillips-Verfahren liegen zwischen 50 000 und 100 000 (72).

⁺⁺⁺⁾ ihre Zahl kann aus der BET-Oberfläche des Oxids ($11,3 \text{ m}^2/\text{g}$) und dem mittleren Platzbedarf eines Mn^{2+} -Ions ($10,8 \text{ \AA}^2$) (55) erhalten werden.



Versuchsbedingungen: die Darstellung von MnO bzw. MnO/SiO_2 (2,75 Gew% Mn) ist in Kapitel 4.5. bzw. 4.4.6. beschrieben; der Mangangehalt des bei $+100^\circ\text{C}$ umgesetzten Kontakts betrug 3,8 Gew%; Äthyldruck: 760 Torr

ABB. 15 Polymerisationsgeschwindigkeit als Funktion der katalytisch aktiven Spezies

dicken (≈ 25 MnO-Schichten bei 3,8 Gew% Mn auf einem Träger mit $160 \text{ m}^2/\text{g}$ spezifischer Oberfläche) auf unsere Bedingungen um (2,75 Gew% Mn, $610 \text{ m}^2/\text{g}$ Oberfläche), so ergibt sich, daß nur etwa jedes vierte Manganatom tatsächlich an der Oberfläche liegt und an der Polymerisationsreaktion teilnehmen kann (gestrichelte Kurve in ABB. 15). Diese Abschätzung ist natürlich nur sehr grob und soll lediglich zeigen, daß die Polymerisationsaktivitäten der Oberflächenverbindung und von feinverteiltem MnO auf Silicagel in der gleichen Größenordnung liegen.

Die Versuche haben gezeigt, daß sowohl die Adsorption von Äthylen wie auch die Propagation im Vergleich zum Cr(II) -System in weitaus geringerem Umfang abläuft. So wird bei Raumtemperatur nur an etwa jedem fünfund-

fünfundzwanzigsten Mangan-Atom ein Äthylen-Molekül adsorbiert, während Polymerisation, die ja die Koordination von zwei Olefin-Molekülen erfordert (10), sogar nur an jedem zehntausendsten Manganzentrum erfolgt.

Der geringe Umsatz bedingt auch, daß die Komplexbildung mit Äthylen im Reflexspektrum keine Änderung hervorruft.

Daß die Hauptursache für die geringe Produktivität im Fehlen einer ausreichenden Zahl von Polymerisationszentren zu sehen ist, wird auch durch ABB. 16 gezeigt.

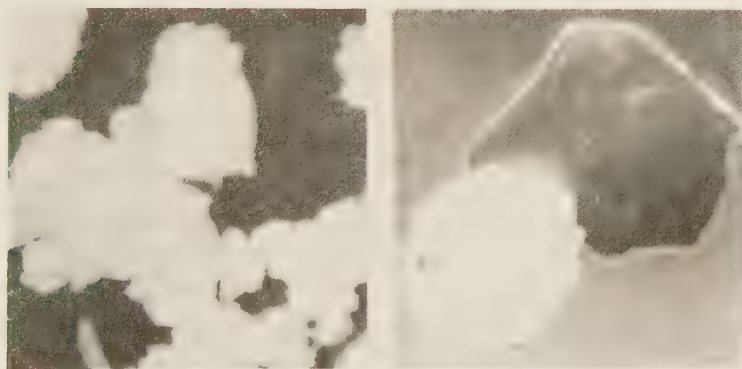


ABB. 16 Polyäthylen an der Oberfläche von Katalysator-Partikeln
links: Cr(II)/SiO_2 rechts: Mn(II)/SiO_2
50-fache Vergrößerung

Während beim Phillips-Kontakt schon nach kurzen Polymerisationszeiten das gesamte Katalysator-Korn von einer Polyäthylenschicht umhüllt wird, bleibt der überwiegende Teil der Oberfläche der Mangan-dotierten Partikel unbedeckt.

Die Sauerstoff-Adsorptionseigenschaften des Mangan-Kontakts werden von der Polymerisation so gut wie nicht berührt. Messungen an mit C_2H_4 umgesetzten Oberflächenverbindungen ergaben Werte, die um weniger als 15% unter denen der entsprechenden "nackten" Verbindung lagen.

Die Kombination von hoher Sauerstoffempfindlichkeit einerseits und geringer katalytischer Aktivität bei der Polymerisation von Äthylen andererseits machen die Mangan(II)-Oberflächenverbindung zu einem idealen Gasreinigungsmittel für Olefine. Gegenüber den bisher verwendeten manganhaltigen Kontakten (54) hat sie den Vorteil größerer Kapazität, gegenüber "Oxisorb" (Handelsname der Firma Messer-Griesheim für die Chrom(II)-Oberflächenverbindung) den der vernachlässigbaren Bildung von Polymerem.

Die Werte der Äthylen-Analyse vor und nach dem Durchlaufen der Mangan-Reinigungsmasse sind in TAB. 10 aufgeführt.

TABELLE 10

Gaschromatografische Äthylen-Analyse

Verunreinigung	Gehalt ppm	
	vor	nach Mn-Kontakt
O ₂	3	< 0,5
CH ₄	7,2	4,8
C ₂ H ₂	1,5	< 0,1
Propen	1,1	~ 0,5
1-Buten		
Butadien	< 1	10,4
2-Buten	< 0,5	~ 1,0
Cyclobutan	-	2 000
H ₂ O	~ 2	< 0,5

unverändert: CO, CO₂, N₂, Propan, n- und iso-Butan, n-Hexan und Benzol

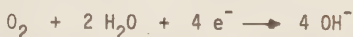
Die Vergrößerung des Massepeaks 56 im MS-Spektrum (siehe S. 51) ist also auf die Bildung von Cyclobutan durch reduktive Dimerisierung des Äthylens zurückzuführen. Ein solches Produkt kann nicht nach dem Cossee'schen Mechanismus (10) entstanden sein, der als Propagationsschritt eine Insertion des Monomeren in eine Metall-Alkyl-Bindung vorsieht. Denkbar wäre dagegen eine "direkte" Umsetzung zweier an ein Mangan-Zentrum

gebundener Äthylen-Moleküle:



Der Sauerstoffgehalt des gereinigten Äthylens wurde zusätzlich mit einer coulometrischen Analysenzelle bestimmt⁺⁾.

Die Analyse basiert auf der Reduktion des im Elektrolyten gelösten Sauerstoffs (73)



Die zu erwartende Stromstärke berechnet sich nach dem Faraday'schen Gesetz

$$I = 0,263 \cdot c_{\text{O}_2} \cdot v_{\text{Gas}} \cdot p_{\text{Gas}} \cdot \frac{298}{T} \quad [\mu\text{A}]$$

mit c_{O_2} = Konzentration an Sauerstoff im Testgas in ppm

v_{Gas} = Strömungsgeschwindigkeit des Testgases in ml/min

p_{Gas} = Gasdruck in atm

T = Temperatur in $^{\circ}\text{K}$

Für $v_{\text{Gas}} = 100 \text{ ml/min}$ bei $p_{\text{Gas}} = 1 \text{ atm}$ und $T = 298 \text{ }^{\circ}\text{K}$ ergibt sich eine Stromausbeute von $26,3 \mu\text{A/ppm O}_2$.

Der Sauerstoffgehalt des am Mangan-Kontakt gereinigten Äthylens lag unterhalb der Nachweisgrenze ($0,1 \text{ ppm}$).

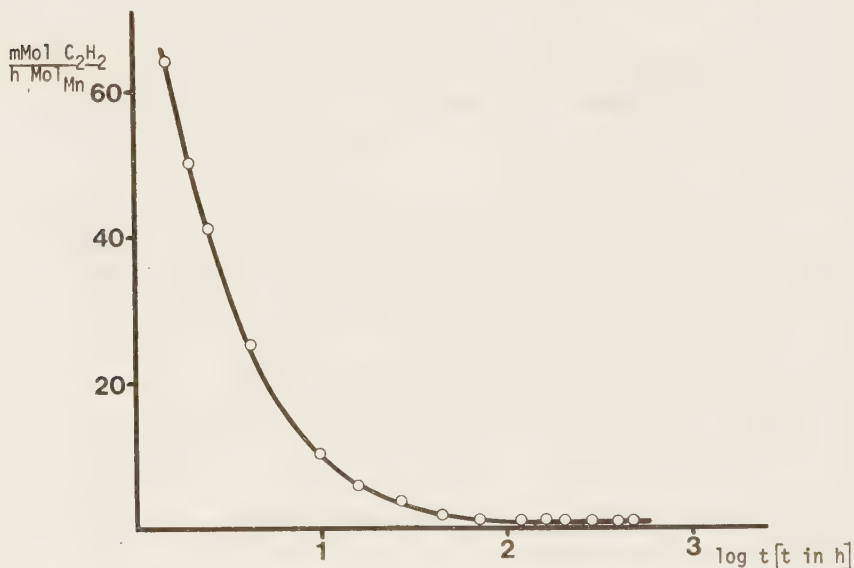
2.1.4.4.2. Reaktion mit Acetylen

Im Unterschied zum Äthylen ist vom Acetylen ein 1:1 Komplex mit einer Mangan(II)-"Oberflächenverbindung" beschrieben (74). Allerdings handelt es sich bei dem untersuchten System um einen Zeoliten der Zusammensetzung $\text{Mn}_{4,5}\text{Na}_3\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{48}$.

⁺⁾ die auf S. 40 beschriebene Apparatur konnte hier nicht benutzt werden, da sich Äthylen bei der verwendeten Meßtemperatur mit Sauerstoff umsetzt

Smith et al. (75) haben an Mangan(II)chlorid auf Silicagel koordiniertes Acetylen IR-spektroskopisch nachweisen können.

Wie ABB. 17 zeigt, verläuft die Reaktion des Oberflächen-Mangan(II) mit Acetylen weitaus heftiger als mit Äthylen.



Versuchsbedingungen: Mangangehalt = 3,02 Gew%; $P_{\text{C}_2\text{H}_2} = 773 \text{ Torr}$; $T = 25^\circ \text{C}$
Träger: Schuchardt SI 155

ABB. 17 Reaktionsgeschwindigkeit von Acetylen mit der Mangan(II)-Oberflächenverbindung als Funktion der Zeit

Die Adsorption bei Raumtemperatur, die von einem Farbumschlag des reduzierten Kontakts nach braunviolett⁺⁾ begleitet ist, verläuft bis zu einem

⁺⁾ Der oxidierte und der mit C_2H_2 umgesetzte Kontakt können auch an Hand ihrer Farben unterschieden werden: gibt man auf die mit Acetylen beladene Oberflächenverbindung Sauerstoff, so läuft eine dunkelbraune Front durch das Reaktionsgut, die anzeigt, daß der schwache Ligand C_2H_2 durch Sauerstoff verdrängt wird.

Molverhältnis $\text{Mn}:\text{C}_2\text{H}_2$ von 9:1 (nach 2,5 h). Die Geschwindigkeit der anschließenden Trimerisierung zu Benzol bleibt nicht, wie bei der Äthylen-Polymerisation, über längere Zeit konstant, sondern nimmt kontinuierlich ab. Der Grund dafür dürfte in der Blockierung der aktiven Spezies durch adsorbierte Aromaten-Moleküle zu suchen sein. So war in einer bei Reaktionsbedingungen entnommenen Probe kein Benzol nachzuweisen. Erst durch Anlegen eines Vakuums und Aufheizen des Kontakts auf 50°C konnte in einer Kühlfalle Benzol aufgefangen und massenspektroskopisch neben den Verunreinigungen Äthan, Allen (Propin) Und 1-Buten-3-in identifiziert werden.

Das Reflexspektrum der Mangan(II)-Oberflächenverbindung unter Acetylen ist in ABB. 18 angegeben.

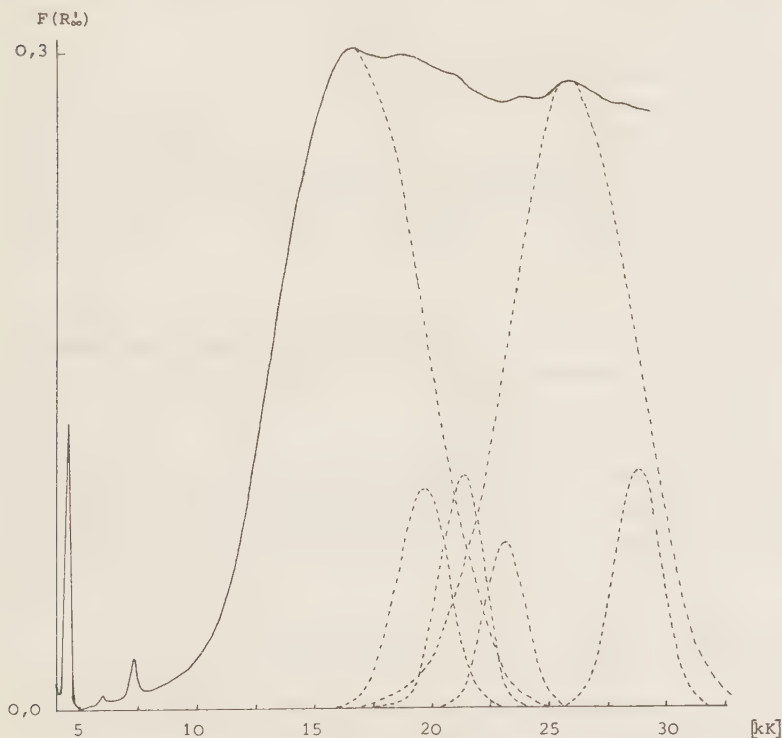


ABB. 18 Reflexspektrum des Acetylen-Komplexes einer Mangan(II)-Oberflächenverbindung

Im NIR-Bereich tritt neben den -OH Kombinations- und Oberschwingungen eine Bande bei 6,02 kK auf, die als Kombination der C-H Valenzschwingung (3,33 kK) mit dem ersten Oberton der C-H Deformationsschwingung ($2 \times 1,35$ kK) interpretiert werden kann.

Das Spektrum im sichtbaren Bereich unterscheidet sich in den relativen Intensitäten und Halbwertsbreiten der Banden stark von allen sonst beobachteten (siehe Kapitel 2.1.5.3.) und konnte wegen fehlender Informationen über Art und Symmetrie des Komplexes bisher nicht interpretiert werden. Die geringe absolute Intensität des Spektrums ($\log F(R'_\infty) \approx -0,5$) zeigt allerdings, daß es sich bei den Absorptionen weiterhin um Interkombinationsbanden handeln muß, d.h. daß auch hier der 6S -Term als Grundzustand anzusehen ist.

2.1.5. Interpretation und Vergleich der Reflexspektren

2.1.5.1. Allgemeiner Teil

Einer der wesentlichen Ziele bei der Untersuchung von Oberflächenverbindungen auf oxidischen Trägern ist die Bestimmung ihrer Struktur, da die Reaktivität eines Kontaktes bei gegebenem Metallion stark mit der Zahl und Art der koordinierenden Liganden variiert.

Die für die Strukturbestimmung insbesondere kristalliner Phasen zur Verfügung stehenden Methoden können auf das vorliegende System nicht angewendet werden, da die kristallinen Bereiche an einer Silicagel-Oberfläche eine Ausdehnung von nur wenigen $\text{\AA}^2$ haben.

Man ist daher auf indirekte Strukturbeweise angewiesen, die z.B. aus IR, NIR, VIS, UV, ESCA und ESR -Daten sowie Art und Umfang der an der Oberflächenverbindung ablaufenden Reaktionen gewonnen werden. Der Hauptakzent in dieser Arbeit wird dabei auf den VIS/UV-Spektren liegen.

Im sichtbaren Spektralbereich finden Elektronenübergänge in den teilweise besetzten d-Niveaus der Übergangsmetalle sowie Ladungsübertragung (charge-transfer) vom Zentralion auf die Liganden bzw. in umgekehrter Richtung statt. Bethe (76) entwickelte 1929 eine Theorie, in der er den Einfluß des elektrostatischen Feldes von Nachbaratomen, -molekülen und

-ionen auf die Elektronenniveaus eines Übergangsmetallions beschrieb. Dabei sollte

1. eine energetische Verschiebung der Terme aufgrund von elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen Zentralion und Liganden sowie
2. eine Aufspaltung der im kugelsymmetrischen Feld entarteten Niveaus durch Erniedrigung der Feldsymmetrie

stattfinden. Dieser Ansatz wurde in der Folgezeit von verschiedenen Autoren zur Ligandenfeldtheorie weiterentwickelt.

Im Prinzip können im Rahmen dieser Theorie, ausgehend von einer bekannten Ligandenkonfiguration, die Auswirkungen des von einer solchen Anordnung erzeugten Feldes auf die Energieniveaus des Zentralions berechnet werden. Die Rechnung liefert die (relativen) Positionen von Grund- und angeregten Termen auf der Energieskala und ermöglicht die Deutung der $d \rightarrow d$ -Spektren über eine Korrelation von theoretischen und beobachteten Bandenlagen.

In dieser Arbeit mußte der umgekehrte Weg beschritten werden: die experimentell ermittelten Spektren der Oberflächenverbindung wurden mit Literaturspektren von Mangan(II)-Verbindungen unterschiedlicher Symmetrie verglichen und daraus Rückschlüsse auf die Umgebung des Metalls an der Oberfläche gezogen.

Dieses Vorgehen hat folgenden Nachteil: in der Literatur sind vom Mn^{2+} nur Verbindungen mit relativ hoher Symmetrie (O_h, T_d) beschrieben. Erst vor kurzem konnte im Falle des $Mn(cpd)_2$ das Energieniveauschema einer $C_{\infty v}$ -Symmetrie berechnet werden (77). Es war anzunehmen, daß die an der Oberfläche vorliegende Koordination nicht diesen hochsymmetrischen Körpern entspricht. Auf der anderen Seite hat bereits Goode (78) darauf hingewiesen, daß durch tetragonale und rhombische Verzerrungen des Koordinationspolyeders die Terme des Mn^{2+} gegenüber der streng kubischen Umgebung nur wenig verändert werden.

Sämtliche Spektren-auch die der trägerfreien Substanzen^{+) - wurden bei Raumtemperatur in diffuser Reflexion aufgenommen. Das Spektrometer registriert dabei das sog. "relative diffuse Reflexionsvermögen" R'_{∞} als Funktion der Wellenlänge, wobei $R'_{\infty} = R_{\infty \text{ Probe}}/R_{\infty \text{ Standard}}$ ist und R_{∞} der Quotient von diffus reflektierter zu einfallender Strahlungsleistung.}

Den Zusammenhang zwischen R'_{∞} und dem Absorptionskoeffizienten K stellt für den Fall unendlicher Schichtdicke die "Kubelka-Munk-Funktion" her:

$$F(R'_{\infty}) = \frac{(1 - R'_{\infty})^2}{2R'_{\infty}} = \frac{K}{S} \quad (79)$$

Hierin ist $F(R'_{\infty})$ der Extinktion bei Durchsichtsmessungen analog mit dem Unterschied, daß $F(R'_{\infty})$ außer von dem Absorptionskoeffizienten K noch von dem Streukoeffizienten S abhängig ist. Sowohl K als auch S sind eine Funktion der Wellenlänge mit $S = \varpi^{\alpha}$, wobei α ein korngößenabhängiger Parameter ist, der mit wachsendem Teilchendurchmesser gegen Null geht. Bei dem von uns verwendeten Silicagel Merck 7733 ist $\alpha \approx 1$ (80), was sich im Spektrum darin äußert, daß die Banden mit zunehmender Wellenzahl in der scheinbaren Intensität abnehmen. Dabei kann der Streukoeffizient der Probe mit dem des Trägers gleichgesetzt werden, da das adsorbierte Metallion aufgrund der geringen Konzentration keinen Einfluß auf die Streuverhältnisse hat (81). Eine Rotverschiebung der Maxima ist allerdings erst bei sehr viel kleineren Korngrößen, z.B. bei den Aerosilen ($\alpha \approx 3,5$) zu erwarten.

2.1.5.2. Der NIR-Bereich

Strahlungsabsorption in diesem Spektralbereich (4 bis 12,5 kK) kann nur deshalb stattfinden, weil sich die im IR angeregten Atome bzw. Atomgruppen nicht streng wie harmonische Oszillatoren verhalten. Die Abweichung von der harmonischen Bewegung nimmt mit wachsender Schwingungsamplitude zu; diese wiederum ist eine Funktion der an der Schwingung beteiligten Massen

^{+) man vermeidet damit Probleme, die in Lösung durch Ligandenaustauschreaktionen auftreten. Außerdem müßte wegen des geringen Extinktionskoeffizienten des Mn^{2+} in einem Konzentrationsbereich gearbeitet werden, in dem das Lambert-Beer'sche Gesetz keine Gültigkeit mehr besitzt.}

sowie der Kraftkonstanten der beteiligten Bindungen. Wasserstoff als leichtestes Element weist bei Valenzschwingungen große Amplituden und damit große Abweichungen von der Harmonizität auf. Daraus folgt, daß - von wenigen Ausnahmen abgesehen - alle im NIR zu beobachtenden Banden Obertöne von bzw. (in der Intensität geringere) Kombinationen mit H-Valenzschwingungen sind (82).

Ihre Frequenz läßt sich nach $\nu_n = n\nu_0[1 - (n+1)x]$ aus der Frequenz ν_0 der Grundschiwingung, der Schwingungsquantenzahl $n = 1, 2, 3, \dots$ und der Anharmonizitätskonstante x ($x = 0,01$ bis $0,05$ für C-H Valenzschwingungen (83)) berechnen.

Durch Resonanz von Valenz- und Deformationsoberschwingungen können Abweichungen von den berechneten Frequenzen auftreten.

Im Fall der wäßrig dotierten Kontakte ist die Struktur des Spektrums im NIR einfach zu deuten: es treten nur O-H Kombinations- und Oberschwingungen des Trägers (84) auf (siehe TAB. 11).

TABELLE 11

Lage der Absorptionsbanden im NIR-Bereich

Wellenzahlen	kK	Intensität	Zuordnung
(4,55 ± 0,02)		s	3,7 + 0,87
(4,88 ± 0,01)		sh	3 x 1,63
(5,40 ± 0,01)		w	3,7 + 2 x 0,87
(7,30 ± 0,05)		s	2 x 3,7
(8,12 ± 0,03)		w	2 x 3,7 + 0,87
(10,67 ± 0,03)		W	3 x 3,7

verwendete Grundschiwingungen: 3,7 kK = O-H Valenzschwingung

0,87 kK = Si-OH Deformationsschwingung

1,63 kK = O-H Deformationsschwingung von
physisorbiertem Wasser

s = strong; w = weak; sh = shoulder

2.1.5.3. Der VIS/UV-Bereich

Die VIS/UV-Spektren von Mn^{2+} sind aufgrund der theoretischen Bedeutung von d^5 -Systemen intensiv untersucht worden (eine gute Zusammenstellung findet man bei Jørgensen (85)).

In schwachen und mittelstarken Ligandenfeldern liegen sämtliche Elektronen ungepaart vor. Der Grundzustand des Ions ist damit ein 6S -Term, der im Ligandenfeld nicht aufspaltet. Angeregte Terme mit der Multiplizität $M = 6$ existieren nicht, sodaß das Spektrum nur aus Interkombinationsbanden besteht, bei denen unter Verletzung der Auswahlregel $\Delta M = 0$ Übergänge in Quartett-Terme stattfinden. Die Intensität der Banden wird dadurch gegenüber den Extinktionskoeffizienten der Laporte-verbotenen $d \rightarrow d$ -Übergänge nochmals um den Faktor 10^2 bis 10^3 erniedrigt (86).

Das bedeutet, daß schon Spuren von Mn^{3+} ($\log \epsilon \approx 1$) das gesamte Mn^{2+} -Spektrum ($\log \epsilon \approx -1$) überdecken können. Da alle in dieser Arbeit hergestellten Verbindungen oxidationsempfindlich sind, mußte besondere Sorgfalt auf den Ausschluß auch geringster Mengen an Oxidationsprodukten gelegt werden.

Das Termschema der d^5 -Konfiguration wurde sowohl von Tanabe und Sugano (87) als auch von Orgel (88) berechnet. Es hat für oktaedrische und tetraedrische Ligandenfelder das gleiche Aussehen. Aufgrund der geringeren Stärke eines Ligandenfeldes mit T_d -Symmetrie: $\Delta_t = -4/9 \Delta_o$ (Δ = Ligandenfeldstärke) liegen die Maxima in den Spektren tetraedrischer Verbindungen enger beisammen als in denen der blaßrosafarbenen oktaedrischen Komplexe. Die Bandenintensitäten liegen bei den 4-fach koordinierten Komplexen um 1 bis 2 Zehnerpotenzen über denen der 6-fach koordinierten. Die Ursache hierfür liegt wahrscheinlich in einer stärkeren Überlappung von Liganden- und Metallbahnfunktionen bei den tetraedrischen Verbindungen (41).

Das am besten an die experimentellen Ergebnisse angepaßte Termdiagramm wurde von Heidt, Koster und Johnson (89) für den $Mn(H_2O)_6^{2+}$ -Komplex aufgestellt und wird in ABB. 19 gezeigt.

Die Auswertung der Spektren wird dadurch erleichtert, daß die Halbwertsbreite der $d \rightarrow d$ Übergänge beim Mn^{2+} stark variiert und in der Reihe

$$^4A_1, ^4E(^4G) < ^4E(^4D) < ^4T_2(^4D) < ^4T_2(^4G) < ^4T_1(^4G)$$

zunimmt.

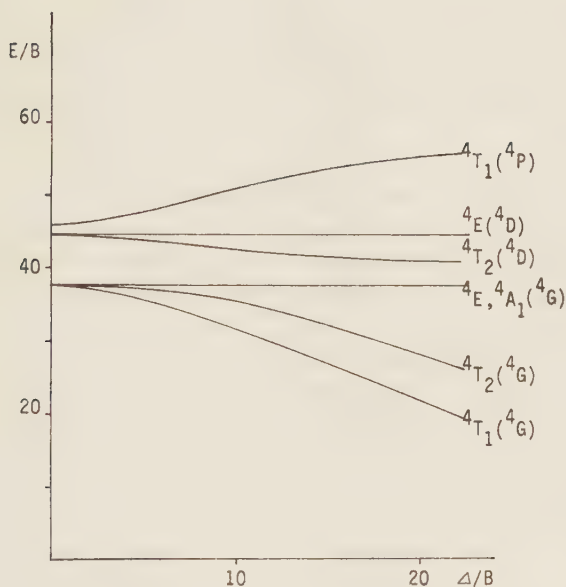


ABB. 19 Termdiagramm einer d^5 -Konfiguration für kubische Ligandenfelder

Dieser Effekt kann direkt auf die Unterschiede in den Steigungen der $E = f(\Delta)$ -Kurven im Termdiagramm (siehe ABB. 19) zurückgeführt werden. Auch in den Fällen, in denen Ausläufer von Charge-Transfer (im folgenden kurz CT genannt) -Banden im sichtbaren Bereich stark absorbierten, war die Identifizierung und Zuordnung der $d \rightarrow d$ -Übergänge meistens mit hinreichender Genauigkeit möglich.

In TAB. 12 sind die Wellenzahlen der Bandenmaxima aus ABB. 9 mit denen, die dem Termdiagramm entnommen wurden, verglichen.

Alle drei Spektren konnten mit dem gleichen Satz von Banden aufgelöst werden, wenn man bei den trägergebundenen Spezies zusätzlich einen CT-Übergang berücksichtigt. Da das Maximum dieser Absorption in einigen Fällen außerhalb des Meßbereiches lag, mußte sein Wert aus der Spektrenauflösung interpoliert werden und ist entsprechend ungenau.

TABELLE 12

Bandenlage der Mangan(II)chlorid-dotierten Oberflächenverbindungen

Probe	Zuordnung												CT
	$6A_{1g} \rightarrow 4T_{1g}(^4G)$	$6A_{1g} \rightarrow 4T_{2g}(^4G)$	$6A_{1g} \rightarrow 4E_g(^4G)$	$6A_{1g} \rightarrow 4A_{1g}(^4G)$	$6A_{1g} \rightarrow 4T_{2g}(^4D)$	$6A_{1g} \rightarrow 4E_g(^4D)$	$6A_{1g} \rightarrow 4T_{1g}(^4P)$						
36	19,3	19,65	23,15	22,7	24,85	25,25	27,9	28,05	29,4	29,6	31,7	33,6	--
16	18,95	19,45	22,55	22,1	24,05	24,1	27,35	27,05	28,4	28,6	30,1	32,7	44
19	+		22,0	21,8	23,7	24,0	26,5	26,8	28,0	28,4	++		35

alle Wellenzahlen in kK; die experimentellen Bandenlagen sind jeweils zuerst angeführt

Fehler der Wellenzahl-Bestimmung: $\pm 0,1$ kK; bei den CT-Banden: ± 1 kK

die in Klammern angegebenen Symbole sind die Termbezeichnungen des freien gasförmigen Mn^{2+} -Ions, aus dem die Spaltterme im kubischen Ligandenfeld hervorgehen; der $6A_{1g}$ -Term entsteht aus dem $6S$ -Grundterm

Probe 36: $MnCl_2 \cdot 4H_2O$; die Werte der Bandenmaxima stimmen gut mit den in der Literatur beschriebenen (91) überein

+) die Bestimmung der genauen Bandenlage war aus apparativen Gründen nicht möglich

++) dieser Übergang konnte wegen des hohen CT-Anteils nicht mit Sicherheit identifiziert werden

(In einigen ausgewählten Beispielen ist die Spektrenauflösung^{+) als gestrichelte Kurve in die Abbildungen eingezeichnet. Die CT-Banden (punktiert), die reine erlaubte Elektronenübergänge sind (86), konnten aufgrund ihrer erheblich größeren Intensität von den $d \rightarrow d$ -Banden unterschieden werden.)}

Wie aus der Tabelle hervorgeht, werden sämtliche Banden bei der Bildung der Oberflächenverbindung zu kleineren Wellenzahlen hin verschoben. Andererseits sind die Energien der Übergänge in die ${}^4E_g, {}^4A_{1g}({}^4G)$ und ${}^4E_g({}^4D)$ -Terme von der Ligandenfeldstärke unabhängig, da sie die gleiche Elektronenkonfiguration $t_{2g}^3 e_g^2$ wie der Grundzustand besitzen (90). Daraus folgt, daß die Verschiebung der Bandenlage nicht nur ein Effekt der veränderten koordinativen Umgebung (teilweiser Ersatz der Liganden Cl^- und H_2O durch $\equiv Si-O^-$ und $\equiv Si-OH$) sein kann. Vielmehr muß auch die interelektronische Abstoßung, charakterisiert durch die Racah-Parameter B und C (86), geringer geworden sein.

Dieser sogenannte "nephelauxetische Effekt" (85) wird so gedeutet, daß sich die d-Orbitale durch kovalente Wechselwirkungen (Überlappung) mit Ligandenorbitalen ausdehnen können und die dadurch hervorgerufene stärkere Delokalisation die Abstoßung der d-Elektronen untereinander verringert. Ein quantitatives Maß für diesen Effekt ist der Quotient $\beta = B_{\text{komplex. Ion}} / B_{\text{freies Ion}}$, wobei die Bindung um so kovalenter ist, je stärker β von 1 abweicht⁺⁺⁾.

Nach der Theorie liegen die Niveaus ${}^4E_g, {}^4A_{1g}({}^4G)$ bzw. ${}^4E_g({}^4D)$, deren Energien unabhängig von der Stärke des Ligandenfeldes sind, um $10B + 5C$ bzw. $17B + 5C$ (85) oberhalb des Grundzustandes. Aus den experimentell beobachteten Übergangsenergien sowie unter Verwendung des in der

^{+) die Spektrenauflösung muß an den $F(R'_\infty) = f(\nu)$ -Kurven vorgenommen werden, da in der logarithmischen Darstellung eine definierte Null-Linie fehlt. Daher werden in der Auflösung nur die Bandenlagen nicht aber die Intensitäten richtig wiedergegeben.}

^{++) da in allen Fällen $B_{\text{komplex. Ion}} < B_{\text{freies Ion}}$ gilt, ist $\beta < 1$}

Literatur angegebenen Wertes von $B_{Mn^{2+}(g)}^{+}$) können die Parameter des komplexierten Ions sowie β berechnet werden (siehe TAB. 13).

TABELLE 13

Ligandenfeldparameter der Mangan(II)chlorid-dotierten Oberflächenverbindungen

Probe	B $[cm^{-1}]$	C $[cm^{-1}]$	β	$\Delta [cm^{-1}]$
36	650	3670	0,83	8310
16	622	3570	0,79	7340
19	615	3440	0,78	7140

Aus den β -Werten kann man schließen, daß der kovalente Bindungsanteil bei der Ausbildung der Oberflächenverbindung zunimmt.

Zur Ermittlung der Ligandenfeldstärke wurde folgendermaßen verfahren: das in (89) angegebene Termdiagramm wurde auf die Achsen E/B und Δ/B (mit $B_{Mn(H_2O)_6^{2+}} = 671 \text{ cm}^{-1}$) umgezeichnet (siehe ABB. 19). Anschließend wurden die experimentell beobachteten Übergangsenergien durch den zugehörigen Racah-Parameter B dividiert und versucht, diese Werte den Term-lagen möglichst genau anzupassen. Der Δ -Wert, bei dem die Übereinstimmung optimal war, wurde als Ligandenfeldstärke des Oberflächen-Komplexes verwendet.

⁺) In der Literatur existieren zwei Werte für $B_{Mn^{2+}(g)}$, die beide aus dem Emissionsspektrum von gasförmigem Mn^{2+} abgeleitet wurden. Während Heidt et al. (89) 786 cm^{-1} angeben, verwenden Schläfer und Gliemann (86) 895 cm^{-1} . Diese Diskrepanz ist darauf zurückzuführen, daß Heidt et al. B aus den Übergängen $^4G \rightarrow ^6S$ ($= 10B + 5C$) und $^4D \rightarrow ^6S$ ($= 17B + 5C$) berechnen, während Schläfer und Gliemann den Wert aus einer einzigen Emissionsbande mit $C = 4B$ erhalten. Da im folgenden das Heidt'sche Termschema benutzt wurde, fand auch der B -Wert dieser Autoren Verwendung.

Dieses Vorgehen hat zur Voraussetzung, daß beim Übergang vom Hexaquo-ion zur Oberflächenverbindung die kubische Mikrosymmetrie im wesentlichen erhalten bleibt (daß alsoz.B. die entarteten Terme ${}^4E_g, {}^4A_{1g}$ nicht merklich aufspalten) und daß sich die Termwechselwirkung in dem von uns betrachteten B-Intervall nicht gravierend verändert. Die gute Übereinstimmung⁺⁾ zwischen experimentellen und theoretischen Bandenlagen zeigt, daß diese Voraussetzung erfüllt ist.

Eine einfache Interpretation der Abnahme der Ligandenfeldstärke bei der Bildung der Oberflächenverbindung ist nicht möglich, da, wie wir oben gesehen haben, beträchtliche kovalente Bindungsanteile zu berücksichtigen sind und Δ somit nicht als Resultat einer rein elektrostatischen Wechselwirkung angesehen werden kann.

Vereinfachend darf man annehmen, daß sich Δ additiv aus einem elektrostatischen Anteil Δ_e , einem σ -Bindungsanteil Δ_σ sowie einem π -Bindungsanteil Δ_π zusammensetzt (86):

$$\Delta \simeq \Delta_e + \Delta_\sigma \pm \Delta_\pi$$

Der elektrostatische Anteil wird - obwohl ein Ligand (Cl^-) durch einen stärkeren ($\equiv Si-O^-$) ersetzt wird - zur Erniedrigung der Ligandenfeldstärke beitragen, da die -OH -Gruppen an der Oberfläche des Silicagels in Abständen zum Zentralion fixiert sind, die eine optimale elektrostatische Wechselwirkung nur ausnahmsweise zulassen. Auf den letzten Punkt sowie auf den Einfluß von Δ_σ und Δ_π wird in Kapitel 2.1.8. ausführlicher eingegangen.

⁺⁾ die weniger gute Übereinstimmung bei dem ${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4T_{1g}({}^4P)$ -Übergang wird allgemein gefunden und kann damit erklärt werden, daß die CT-Bande auf den höchsten Quartett-Term "drückt" (92), sodaß die beobachtete Bandenlage um bis zu 10% von der berechneten Termenergie nach unten abweicht.

⁺⁺⁾ Δ_π ist positiv bei dativen ($Me \rightarrow L$) π -Bindungen und negativ bei ($L \rightarrow Me$) π -Bindungen

Bei der Auswertung der Spektren der Mangan(II)nitrat-dotierten Kontakte wurden die Spektren des Komplexes $\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{NO}_3)_2$ (ABB. 20) sowie von Mangan(II)oxid (hergestellt durch thermische Zersetzung von wasserfreiem Mangan(II)oxalat) und von feinverteiltem MnO auf Silicagel (hergestellt durch Zersetzung von auf der Oberfläche ausgefälltem MnCO_3) (ABB. 21) zum Vergleich herangezogen.

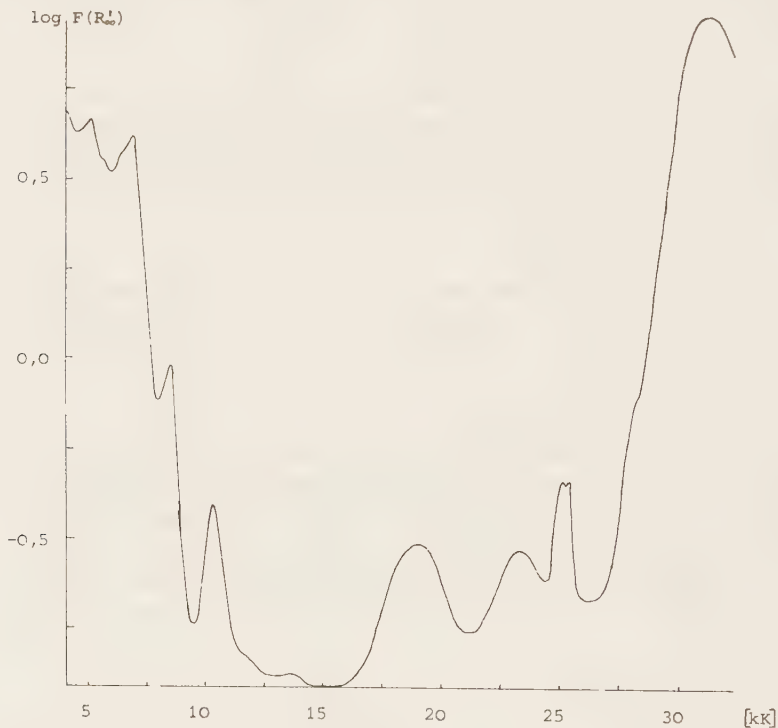


ABB. 20 Reflexspektrum von $\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{NO}_3)_2$

Im Spektrum des $\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{NO}_3)_2$ ist deutlich zu erkennen, daß durch Verzerrungen des Koordinationspolyeders bzw. durch kovalente Bindungsanteile Zentralion/Nitrat-Ligand die (zufällige) Entartung des ${}^4\text{E}_g, {}^4\text{A}_{1g}$ -Zustands aufgehoben ist. In den Spektren der Oberflächenverbindungen ist die - bei den reinen Substanzen sehr schmale - Bande stark verbreitert, sodaß



ABB. 21 Reflexspektren von MnO/SiO_2 (obere Kurve) und MnO (untere Kurve); die einzeln eingezeichnete Bande wurde an getempertem MnO ($500^\circ\text{C}/7$ Tage) aufgenommen

TABELLE 14

Bandenlagen der Mangan(II)nitrat-dotierten Oberflächenverbindungen

Probe	$6A_{1g} \rightarrow 4T_{1g}(^4G)$	$6A_{1g} \rightarrow 4T_{2g}(^4G)$	$6A_{1g} \rightarrow 4E_g, 4A_{1g}(^4G)$	Zuordnung	$6A_{1g} \rightarrow 4T_{2g}(^4D)$	$6A_{1g} \rightarrow 4E_g(^4D)$	$6A_{1g} \rightarrow 4T_{1g}(^4P)$	CT					
37	18,9	19,5	22,7	23,2	25,0 25,3	25,2	28,0	28,2	--	--	31,2		
38	16,2	16,8	20,8	20,4	23,2	23,1	25,8	25,9	27,7	27,6	29,3	33,1	29
39	16,3	16,9	20,6	20,1	23,3	23,2	25,7	25,8	27,7	27,6	--	--	+
40	16,7	17,2	20,35	20,4	23,75	23,55	25,7	26,1	28,15	27,95	30,35	33,4	30
41	++)		20,8	20,8	23,9	23,7	26,25	26,1	28,0	27,8	--	--	34
6	--		21,7	21,5	24,6	24,4	26,3	26,5	28,1	28,0	--	--	--

Probe 37: $Mn(H_2O)_6(NO_3)_2$; Probe 38: MnO ; Probe 39: MnO/SiO_2 ; Probe 40: siehe ABB. 8; Probe 41: siehe S. 71

- +) aus apparativen Gründen konnte die CT-Bande nur durch eine ansteigende Basislinie simuliert werden
 ++) die Intensität der Bande war zu gering, um eine exakte Bestimmung der Wellenzahl zu gestatten

man auch hier auf eine Aufspaltung dieser Niveaus schließen kann.

Das Einkristallspektrum von sauerstoff-unempfindlichem MnO wurde bereits von Pratt und Coelho (93) beschrieben. Die Autoren kommen bei der Berechnung der Parameter B, C und Δ zu geringfügig von den hier angegebenen Werten abweichenden Ergebnissen.

Die Probe mit MgO als Träger wurde in der Spektrenauswertung (siehe TAB. 14) ebenfalls berücksichtigt.

Die Proben 40 und 41 unterscheiden sich nur dadurch, daß 40 direkt nach der Dotierung weiterverarbeitet wurde, während 41 nach dem Trocknen vor der Aktivierung einen Monat an der Atmosphäre aufbewahrt wurde. Ein Reflexspektrum dieser Probe zeigt ABB. 22.

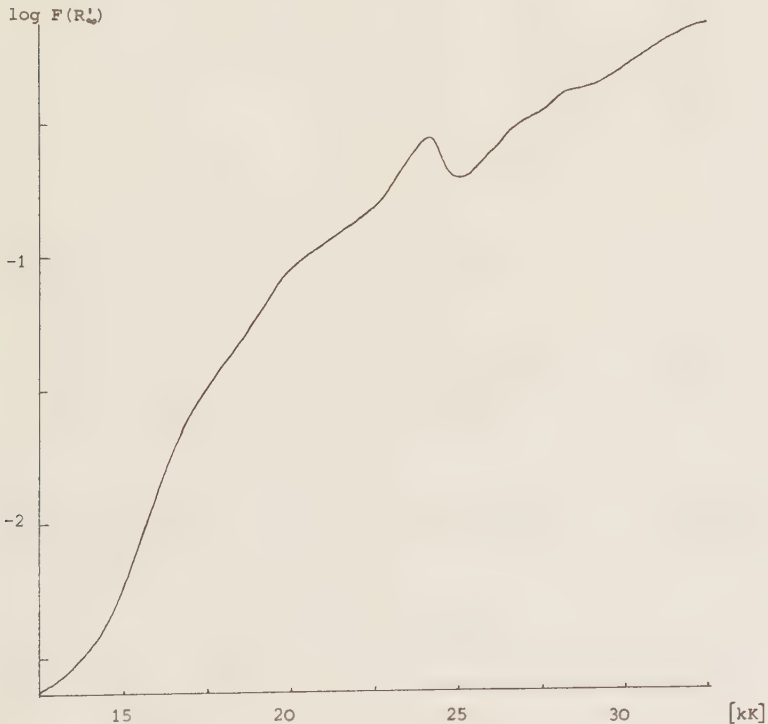


ABB. 22 Reflexspektrum von Probe 41 (siehe Text)

Die Auflösung der Spektren konnte in allen Fällen mit dem bereits weiter oben verwendeten Satz von sechs Banden durchgeführt werden, wobei die Identifizierung des ${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4T_{1g}({}^4P)$ Übergangs wegen der intensiven CT-Absorption in einigen Fällen nicht möglich war.

Die Parameter B, C, β und Δ wurden wie oben beschrieben berechnet (siehe TAB. 15).

TABELLE 15

Ligandenfeldparameter der Mangan(II)nitrat-dotierten Oberflächenverbindungen

Probe	B [cm ⁻¹]	C [cm ⁻¹]	β	Δ [cm ⁻¹]
37 ⁺⁾	671	3710	0,85	8480
38	643	3350	0,82	9060
39	629	3410	0,80	9050
40	628	3490	0,80	9040
41	586	3610	0,75	8450
6	500	3920	0,64	7920

Die β -Werte zeigen eine deutliche Abstufung des kovalenten Bindungsanteils. Dabei unterscheiden sich die Proben 39 und 40 untereinander nicht und nur wenig vom reinen MnO. Hierfür dürfte maßgebend sein, daß bei den Herstellungsbedingungen von Probe 39 ein Teil des Mangans ebenfalls chemisch an Silanol-Gruppen gebunden wird, während Probe 40 neben der Mangan(II)-Oberflächenverbindung noch beträchtliche Mengen Mangan(II)oxid enthält.

Ein deutlich größerer kovalenter Bindungsanteil liegt bei Probe 41 vor. Auf die Ursachen für diesen Effekt wird in Kapitel 2.1.8. näher eingegangen. Entsprechend dürfte der Anteil an MnO in diesem Produkt zurückgedrängt sein.

⁺⁾ da der Übergang ${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4E_g({}^4D)$ durch eine CT-Bande verdeckt war, konnten hier B und C nicht aus dem Spektrum berechnet werden. Es wurden daher die Werte von Heidt et al. (89) verwendet.

Parallel zur Abnahme des ionogenen Bindungsanteils geht die Veränderung des Übergangs ${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4T_{1g}({}^4G)$, der von Probe 38 über 39 und 40 stark an Intensität verliert und an Probe 41 fast gar nicht mehr nachzuweisen ist. Der Effekt wird wahrscheinlich dadurch hervorgerufen, daß der erwähnte Übergang besonders empfindlich auf Veränderungen der Symmetrie reagiert. MnO hat nur in der sauerstoff-unempfindlichen Hochtemperaturmodifikation kubische Symmetrie, während hochaktives, bei niedrigen Temperaturen erzeugtes Oxid eine rhomboedrische Verzerrung zeigt (94) (vergleiche die Intensitäten der ersten Bande in ABB. 21). Diese wiederum darf als gering angesehen werden gegenüber der tetragonalen Verzerrung, die der Oberflächen-Komplex erfährt (siehe Kapitel 2.1.8.). Man kann also in dem hier betrachteten System die Intensität dieser Bande gewissermaßen als halbquantitatives Maß des Anteils einer eigenen Mangan(II)oxid-Phase verwenden.

Auch in diesem System ist beim Übergang von den Oxiden zur Oberflächenverbindung eine deutliche Abnahme der Ligandenfeldstärke festzustellen.

Dabei gehen folgende Veränderungen in der koordinativen Umgebung des Zentralions vor sich: die sechs O^{2-} -Ionen, die das Ligandenfeld im Oxid erzeugen, werden teilweise durch $\equiv Si-O^-$, $\equiv Si-OH$ und $\equiv Si-O-Si-$ ersetzt, die allesamt schwächere Liganden sind als das O^{2-} , teilweise bleiben Koordinationsstellen unbesetzt. Außerdem behält das Argument ungünstiger Ligandenabstände auch in diesem Fall seine Gültigkeit.

Was die absolute Größe von Δ betrifft, so entspricht der Wert für die Mangan(II)-Oberflächenverbindung (Probe 41) ziemlich genau dem von Heidt et al. (89) für den $Mn(H_2O)_6^{2+}$ -Komplex angegebenen, was auf eine sehr ähnliche koordinative Umgebung schließen läßt. Der Unterschied von 15% zum Mangan(II)chlorid-dotierten System deutet darauf hin, daß die koordinative Umgebung in beiden Fällen nicht die gleiche sein kann. Da sowohl von den Abständen zwischen Zentralion und Liganden wie auch von Zahl, Ladung und Dipolmoment der Liganden abhängt, also von Parametern, deren Werte unsicher sind (86), kann mit dem vorliegenden experimentellen Material nur eine qualitative Abschätzung getroffen werden. Ein Modell der Oberflächenverbindung, das u.a. auf diesen Ergebnissen basiert, wird in Kapitel 2.1.8. gegeben.

Die am stärksten kovalente Verbindung liegt im System Mn(II)/MgO vor. Hier wird bei der wäßrigen Dotierung die Oberfläche des Trägers unter Bildung von Magnesiumhydroxid zerstört, das mit Mangan, erleichtert durch die identische Kristallstruktur, ein gemischtes Hydroxid bildet. Bei der anschließenden Temperaturbehandlung wird dann das Übergangsmetall in das MgO -Gitter, das einen kovalenten Bindungsanteil aufweist, eingebaut.

Auf den - verglichen mit $\equiv\text{Si-O-Mn}$ - stärker kovalenten Charakter der -Mg-O-Mn -Bindung deuten auch die ESR-Untersuchungen von Yamamura et al. (95) hin.

2.1.6. IR-spektroskopische Ergebnisse

Die Bildung einer "echten" Oberflächenverbindung muß mit einem Verbrauch von Protonen der Silanolgruppen verbunden sein. Der Ersatz von $\equiv\text{Si-OH}$ durch $\equiv\text{Si-O-Mn}$ sollte sich im Infrarotspektrum durch ein Absinken der Intensität der Hydroxyl-Banden bemerkbar machen.

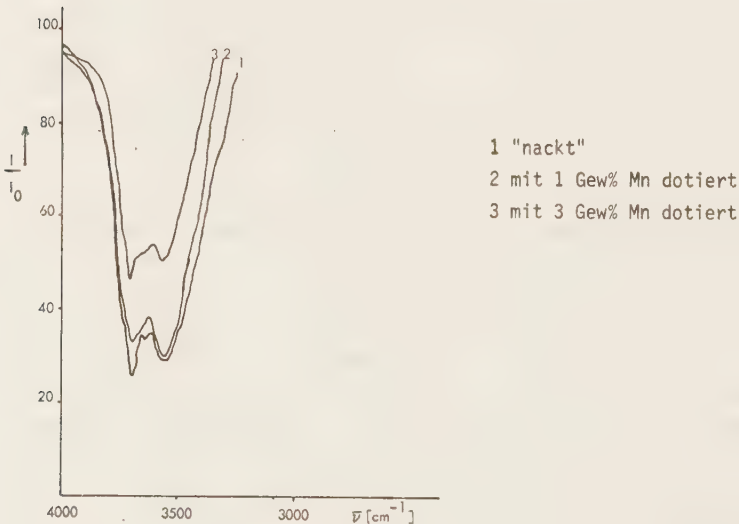


ABB. 23 IR-Spektren von Vycor-Tabletten

Dotiert man eine Vycor-Scheibe⁺⁾ mit einer Mangannitrat-Lösung und erhitzt auf 400 °C im Sauerstoffstrom, so zeigt ein Spektrenvergleich mit entsprechend behandeltem undotiertem Vycor-Material, daß die Intensität der Hydroxyl-Banden insgesamt abgenommen hat. Dabei werden bei geringer Metallkonzentration (1 Gew% Mn) bevorzugt die "einsamen" OH-Gruppen (IR-Signal bei 3720 cm⁻¹) unter Bildung von ≡Si-O-Mn -Bindungen verbraucht, während bei höheren Metallkonzentrationen (3 Gew% Mn) auch die "gepaarten" OH-Gruppen (IR-Signal bei 3520 - 3580 cm⁻¹) an Intensität verlieren.

Damit konnte gezeigt werden, daß die Bildung der Oberflächenverbindung im Aktivierungsschritt erfolgt.

2.1.7. ESCA-Ergebnisse

In der ESCA-Spektroskopie werden kernnahe Elektronen durch Anregung mit monoenergetischer Röntgenstrahlung aus dem untersuchten Atom emittiert und ihre kinetische Energie gemessen (96).

Mit Hilfe der Beziehung $h\nu = E_b + \phi_{sp} + E_{kin} + E_r$

mit $h\nu$ = Energie der Röntgenstrahlung

E_b = Bindungsenergie des emittierten Elektrons

ϕ_{sp} = Arbeitsfunktion des Spektrometers

E_{kin} = kinetische Energie des emittierten Elektrons

E_r = Rückstoßenergie

kann man die (relative) Bindungsenergie des Elektrons berechnen, da ϕ_{sp} eine Gerätekonstante und E_r vernachlässigbar klein ist.

Die Bindungsenergie eines Elektrons ist abhängig von der Oxidationsstufe des untersuchten Atoms sowie von dessen chemischer Umgebung, sodaß aus der Verschiebung des ESCA-Signals Informationen über Koordinationspartner und Bindungseigenschaften erhalten werden können.

⁺⁾ Vycor 7930 (Herstellerfirma: Thermalquarzschnmelze Wiesbaden) ist ein gesintertes Silicatglas mit geringem Bor-Gehalt und einer Oberfläche von 150 - 200 m²/g. Wie Versuche zeigten, verhält es sich hier analog den bisher verwendeten Silicagelen.

Wegen der geringen Eindringtiefe der Röntgenstrahlen ($\approx 50 \text{ \AA}$) ist diese Methode besonders zur Untersuchung von Oberflächen geeignet.

ESCA-Messungen an Mangan(II)nitrat und -chlorid-dotierten Oberflächenverbindungen ergaben die in TAB. 16 aufgeführten Werte für die Bindungsenergie.

TABELLE 16

Bindungsenergien von Mangan-Oberflächenverbindungen

Probe	Bindungsenergien [eV]	
	Mn $2p_{3/2}$	O 1s
42	640,5	528,7
38	640,1	528,7
39	639,7	528,8 532,0
41	641,9	532,1
43	641,2	528,1 532,0
44	641,8	532,1
19	641,9	532,1
36	642,3	

Referenzenergie: Si 2p; Probe 42: MnO bei 500°C 24h getempert;

Probe 43: MnO_2 und SiO_2 physikalisch vermisch; Probe 44: analog Probe 32

Beim Übergang vom Oxidsystem zur Oberflächenverbindung nimmt die Bindungsenergie jeweils zu, was - analog zum Cr(II)/SiO_2 -System (97) - auf eine Verringerung der Elektronendichte am Mangan durch Bindungsbildung mit $\equiv\text{Si-O}^-$ -Gruppen zurückgeführt werden kann.

Bei einfacher Dispergierung von MnO auf Silicagel nimmt die Bindungsenergie dagegen ab. An Probe 39 und 43 konnten jeweils zwei Peaks für trägergebundenen bzw. Manganoxid-Sauerstoff gefunden werden.

Daß die Gruppierung $\equiv\text{Si-O}^-$ eine ähnliche elektronenanziehende Wirkung wie das Cl^- haben muß, zeigt die Übereinstimmung der Werte von Probe 41 und Probe 19.

Erstaunlicherweise unterscheiden sich die Bindungsenergien eines aktivierten und eines reduzierten Kontakts kaum voneinander, obwohl der shift bei einer Veränderung der Oxidationsstufe um zwei Einheiten beträchtlich sein sollte. Ähnliche Ergebnisse haben aber bereits Oku et al. (98) an reinen Manganoxiden erhalten und mit der Reduktion der Manganionen an der Oberfläche der Oxide unter Meßbedingungen zu erklären versucht.

2.1.8. Zusammenfassung der Versuche zur Dotierung aus wäßrigen Lösungen und Entwicklung eines Modells der Oberflächenverbindung

Ein Modell der Oberflächenverbindung wird um so genauer die realen Verhältnisse widerspiegeln, je stärker es die Struktur der Trägeroberfläche berücksichtigt.

Bei der Verwendung von röntgenamorphem Silicagel ist diese Forderung schwer zu erfüllen, da über die Gestalt der Oberfläche nur bruchstückhaft quantitativ exakte Aussagen vorliegen, die zu stark idealisierten Modellen verarbeitet wurden.

Ein gemeinsames Kennzeichen dieser Modellvorstellungen ist, daß sie eine Ähnlichkeit zwischen der Silicagel-Oberfläche und Gitterebenen kristalliner SiO_2 -Modifikationen postulieren; hierfür wurden u.a. die 001-Fläche von β -Tridymit (99) sowie die 100- (43) und 111-Flächen (100) von β -Cristobalit herangezogen.

Unter der Einschränkung, daß keine dieser Näherungen die topologischen Verhältnisse an der Oberfläche vollkommen richtig, d.h. übereinstimmend mit der Realität, beschreibt, scheint das Modell von Peri und Hensley (43) das vorliegende experimentelle Material am besten anzunähern. Ein Modell, das nicht unter diese Einschränkung fällt, müsste dagegen ein ganzes Spektrum unterschiedlicher Strukturen enthalten und jede Aussage über die Art der Oberflächenverbindung hätte dann notwendigerweise statistischen Charakter.

Unter den Bedingungen der wäßrigen Dotierung lassen sich große Bereiche der Silicagel-Oberfläche durch eine vollständig hydroxylierte 100-Cristobalit-Fläche repräsentieren (siehe ABB. 24).

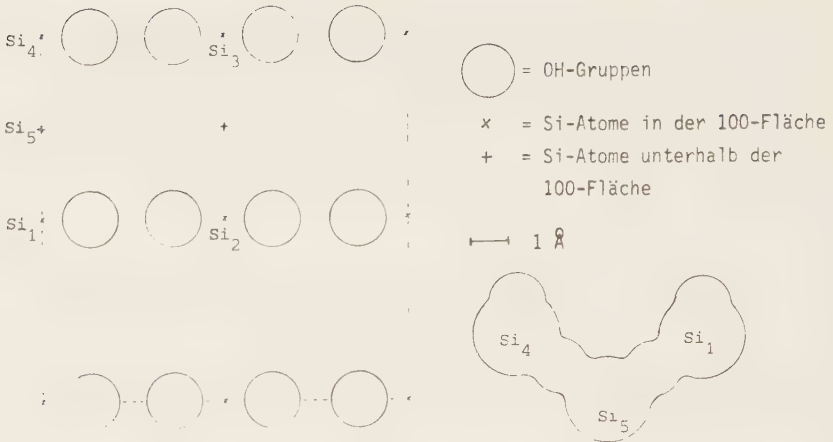


ABB. 24 a 100-Fläche von β -Cristobalit
 b Schnitt $Si_1 - Si_4$

Auch ABB. 24 gibt die Cristobalit-Einheiten nur in idealisierter Form wieder. Tatsächlich beträgt der Si-O-Si Winkel nicht 180° sondern 144° (101). Der Einfachheit halber wurde die lineare Darstellung beibehalten, wobei allerdings die Si-O Bindungslänge von 1,61 Å zum Ausgleich um den Faktor $\sin. 72^\circ$ auf 1,53 Å vermindert wurde.

Wie man der Abbildung entnehmen kann, sind die OH-Gruppen auf der Oberfläche an den Ecken eines Rechtecks mit den Kantenlängen $a = 2,35$ Å (bei vicinalen) bzw. 2,65 Å (bei geminalen OH's) und $b = 5$ Å angeordnet.

An einer solchen Modellfläche kann man den Reaktionsablauf bei der Dotierung mit $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ folgendermaßen skizzieren:⁺⁾
 (das Mangan-Atom ist schraffiert gezeichnet)

⁺⁾ für die Aufstellung des maßstäblichen Modells wurden folgende Parameter benutzt:

1. $r_O = 0,75$ Å; dieser Wert entspricht dem kovalenten Radius des Sauerstoffatoms und stellt die untere Grenze für die Größe dieses Bausteins dar, da, insbesondere bei der Gruppierung $\equiv Si-O^-$, ionische

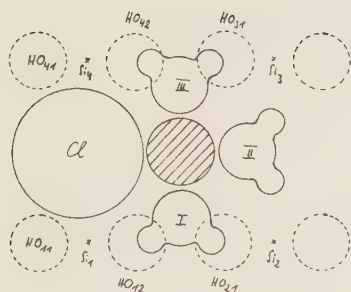


ABB. 25a 1. Reaktionsschritt

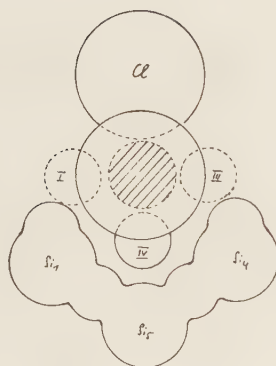


ABB. 25b Schnitt $Si_1 - Si_4$

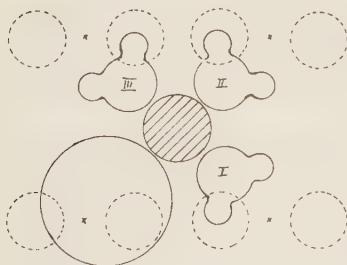


ABB. 25c 2. Reaktionsschritt

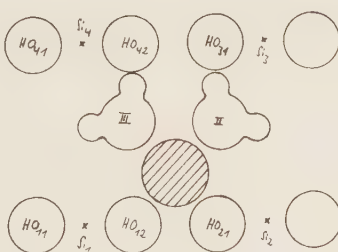


ABB. 25d 3. Reaktionsschritt

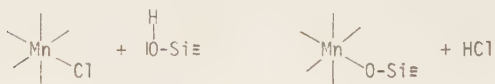
der zweite Cl-Ligand und das zu ihm trans-ständige H_2O -Molekül sind in den Aufsichts-Zeichnungen weggelassen worden

ABB. 25 Modell der Bildung der Oberflächenverbindung

Anteile berücksichtigt werden müssen.

2. $r_{Mn^{2+}} = 0,9 \text{ \AA}$ (102); dieser Wert berücksichtigt, daß der Radius des Zentralions im Komplex größer ist als im freien Zustand ($\approx 0,82 \text{ \AA}$).
3. als Abstand Mn-O wurde $\approx 1,7 \text{ \AA}$ verwendet; dieser Wert ist etwas größer als der am MnO_3F gemessene von $1,59 \text{ \AA}$ (103), da diese Verbindung einen Mn=O Doppelbindungsanteil aufweist.

1. Schritt : Physisorption des verzerrten $\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2$ -Oktaeders in seiner bei Raumtemperatur stabileren cis-Form (94) an die räumlich und elektrostatisch günstigste Position auf der Oberfläche (ABB. 25a).
2. Schritt : Die in dieser Position denkbare Wechselwirkung des Chlorid-Liganden mit den Protonen der Hydroxylgruppen HO_{11} bzw. HO_{41} unter HCl -Abspaltung müßte entweder zu einer extrem langen Mn-O Bindung ($\approx 4,5 \text{ \AA}$) oder einer Bewegung des Oktaeders entgegen dem Einfluß der Wasserstoffbrücken in Richtung auf die Verbindungsachse $\text{HO}_{11} - \text{HO}_{41}$ führen.
Die energetisch günstigere Möglichkeit ist aber die Rotation des Komplexes um 45° und Abspaltung eines Protons von HO_{12} . Mit dieser Annahme stehen die experimentellen Ergebnisse (siehe TAB. 6) in Einklang, die zeigen, daß ein nennenswerter Umsatz erst bei Temperaturerhöhung auf $+100^\circ\text{C}$ eintritt, d.h. wenn eine gewisse Beweglichkeit des physisorbierten Moleküls erreicht ist.
Dabei dürfte die in ABB. 25c gezeigte "endgültige" Lage gar nicht erreicht werden, da Drehung und nukleophile Substitution



synchron verlaufen. Aufgrund der sterischen Verhältnisse erscheint ein $\text{S}_{\text{N}}1$ -Mechanismus (102) wahrscheinlich.

3. Schritt : Der Abstand Mn-O_{12} ist mit rund $3 \text{ \AA}$ immer noch zu groß. Eine energetisch weitaus günstigere Position kann das Mangan-Ion einnehmen, wenn das Wassermolekül I durch den (stärkeren) Liganden $\equiv\text{Si-OH}$ ersetzt wird. Als Folge dieser Substitution wird
 - (i) das Mn^{2+} -Ion aus seiner Position oberhalb des Zentrums des durch HO_{12} , HO_{21} , HO_{31} und HO_{42} gebildeten Rechtecks um etwa $1 \text{ \AA}$ in Richtung auf die Verbindungslinie $\text{HO}_{12} - \text{HO}_{21}$ verschoben;
 - (ii) danach findet der Restkomplex genügend Platz in der Ebene der Hydroxylgruppen und sinkt um ungefähr $1,4 \text{ \AA}$ aus seiner Position oberhalb der Ebene auf diese herab. Ob dabei das auf die Silicagel-Oberfläche gerichtete Wassermolekül IV

abgespalten und möglicherweise durch die gemeinsame Wechselwirkung zweier Siloxan-Gruppen⁺⁾ ersetzt wird, oder ob es in der Koordinationssphäre - sozusagen als "bulk"-H₂O - erhalten bleibt, kann aufgrund des experimentellen Materials noch nicht entschieden werden.

Nach diesen Reaktionsschritten liegt das Mangan in einer stabilen, koordinativ gesättigten Form an der Oberfläche vor (ABB. 25d). Wie die Reflexionsspektren zeigen, kann es seine Symmetrie gegenüber der Ausgangsverbindung nicht wesentlich verändert haben: Koordinationszahl und Oktaederstruktur sind weitgehend erhalten geblieben. Das Auftreten einer CT-Bande im nahen UV deutet darauf hin, daß gegenüber dem Komplex Mn(H₂O)₄Cl₂ die Kopplung zwischen Orbitalen des Zentralions und der Liganden (hier $\equiv\text{Si-O}^-$ und $\equiv\text{Si-OH}$) intensiver geworden ist (86), was einem stärker kovalenten Charakter der Si-O-Mn Bindung gegenüber Mn-Cl entspricht und mit der Erniedrigung des β -Wertes parallel geht.

Bei der Wechselwirkung des Metalls mit den Silanolgruppen sind neben σ - auch π -Bindungsanteile zu berücksichtigen: der Ligand -OH weist besetzte π -Zustände niedriger Energie auf, die mit $d\pi$ -Zuständen des Zentralions kombinieren können, wobei der resultierende, schwach antibindende t_{2g}^* -Zustand mit überwiegendem Metallcharakter höher liegt als bei rein elektrostatischer Wechselwirkung (86). Bei der Interpretation des Ligandenfeldstärkeparameters Δ ist daher ein positiver Beitrag Δ_σ sowie ein negativer Beitrag Δ_π zu berücksichtigen.

Die Größe der elektrostatischen Wechselwirkung hat sich bei der Bildung der Oberflächenverbindung durch mehrere Faktoren verändert: ein Wassermolekül und ein Chlorid-Ion wurden aus der Koordinationssphäre verdrängt und durch die stärkeren Liganden $\equiv\text{Si-O}^-$ und $\equiv\text{Si-OH}$ ersetzt. Während aber die individuelle "Stärke" eines Liganden über die Ladung bzw. das Dipolmoment μ nur linear in Δ eingeht, ist dieser Parameter der sechsten Potenz des Abstandes r zwischen Ligand und Zentralion umgekehrt proportional (86).

⁺⁾ daß Siloxangruppen als Koordinationspartner fungieren können, hat kürzlich Naumann (104) gezeigt

Zwischen dem Wassermolekül III (bzw. II) und HO_{42} (bzw. HO_{31}) in ABB. 25d bestehen aufgrund der günstigen Lage zueinander starke Wasserstoffbrückenbindungen, die dazu führen, daß sich die H_2O -Liganden um einen geringen Betrag ($\approx 0,2 \text{ \AA}$) vom Zentralion entfernen sollten. Eine solche relative Änderung des Abstands um ca. 10% würde, da sie die Hälfte der Liganden⁺⁾ betrifft, eine Verminderung von Δ um etwa 30% hervorrufen. Der beobachtete Unterschied in den Δ -Werten liegt bei $\approx 15\%$; die Differenz wird durch die stärkeren Liganden und den gegenüber Δ_{π} größeren Summanden Δ_{σ} kompensiert.

Die fehlende Reaktivität der Oberflächenverbindung gegenüber Sauerstoff sowie Donor- und Akzeptormolekülen wird befriedigend durch das Vorliegen vollständiger koordinativer Sättigung erklärt.

Bei hohen Temperaturen (800°C) geht die in ABB. 25d gezeigte Struktur in eine andere über: die $\equiv\text{Si-OH}$ Gruppen werden so beweglich, daß sich HO_{12} , HO_{21} , HO_{31} und HO_{42} unter Abspaltung der Wassermoleküle II und III ungefähr an den Ecken eines Quadrats mit einer Kantenlänge von $\approx 2,5 \text{ \AA}$ anordnen und das Mn^{2+} allein koordinieren.

Ebenfalls entfernt werden ggf. noch vorhandenes "bulk"- H_2O und der Chloro-Ligand. Letzterer kann auf zwei verschiedene Arten zu HCl reagieren:

- (i) durch Umsetzung mit dem aciden Wasserstoff an HO_{21} , wobei die Koordinationsstelle unbesetzt bleiben würde, oder
- (ii) durch Reaktion mit den austretenden Wassermolekülen, wobei die Koordinationsstelle von einer OH^- -Gruppe besetzt würde.

Die bei hohen Temperaturen nach (i) entstandene freie Koordinationsstelle muss nicht notwendigerweise zu erhöhter Reaktivität führen, wie das inerte Verhalten von hocherhitztem ($\geq 500^{\circ}\text{C}$) MnO zeigt, das an seiner Oberfläche ebenfalls fünffach koordiniertes Mangan enthält.

⁺⁾ das zum Cl^- -Ion trans-ständige H_2O -Molekül dürfte mit den Sauerstoffatomen der Siloxanbrücken ebenfalls Wasserstoffbindungen ausbilden; im Falle der Abspaltung würde es durch die (schwächere) Wechselwirkung zweier weiter entfernter Si-O-Si Liganden ersetzt.

Der Reaktionsablauf bei der Dotierung mit Mangan(II)nitrat ist wesentlich unübersichtlicher, da hier zwei Prozesse nebeneinander ablaufen:

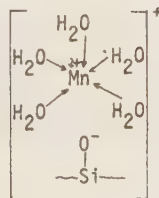
- (i) nukleophile Substitution am $\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ -Oktaeder durch -Si-OH Gruppen unter Ausbildung einer $\equiv\text{Si-O-Mn}$ Bindung und
- (ii) Oxidation des Mn^{2+} zu Mangan(IV)oxid durch das Nitrat-Anion.

Dabei ist zu beachten, daß bei Raumtemperatur die Reaktionsgeschwindigkeit der Substitution größer ist als die der Oxidation (keine Oxidation von Mn^{2+} unter diesen Bedingungen), während für $T \geq 70^\circ\text{C}$ das umgekehrte gilt.

Um einen nennenswerten Anteil an koordinativ gebundenem Mangan an der Oberfläche zu erhalten, muß man eine Probe nach dem Dotieren längere Zeit bei Raumtemperatur stehenlassen (vgl. Probe 41, TAB. 14). Der Reaktionsverlauf der Substitution entspricht im Prinzip dem am Manganchlorid-System abgeleiteten. Der Austausch von H_2O gegen $\equiv\text{Si-OH}$ erfolgt nach einem S_N -Mechanismus, schematisch

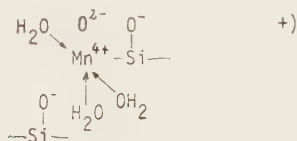


Als weitere Möglichkeit muß die sog. "Austauschreaktion" ("interchange reaction"), ein Platzwechsel zwischen Liganden der ersten und zweiten Koordinationssphäre (102), in Betracht gezogen werden. Durch Reaktion von Nitrat-Ionen mit aciden $\equiv\text{Si-OH}$ Gruppen entsteht eine Anzahl von $\equiv\text{Si-O}^-$ Anionen, die für physisorbierte $\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ -Oktaeder die zweite Koordinationssphäre darstellen. Der Austritt eines Wassermoleküls aus dem Komplex geht leicht vonstatten, da der substituierende Ligand stark nukleophil ist und aufgrund der elektrischen Neutralität der austretenden Gruppe keine Abstoßung erfolgt. Das Ergebnis einer solchen Reaktion ist eine Oberflächenspezies

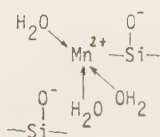


Beide Reaktionen können auch miteinander kombiniert bzw. mehrfach hintereinander (die "Austauschreaktion" allerdings nur zweimal) ablaufen.

Bei der Aktivierung ($T = 250\text{ }^{\circ}\text{C}$) wird ein Wassermolekül, wahrscheinlich das auf der Oberfläche senkrecht stehende, unter Oxidation des Mn(II) zu Mn(IV) von einem Oxidliganden verdrängt:



Bei der anschließenden Reduktion wird dieser Ligand wieder entfernt, sodaß ein Manganzentrum zurückbleibt, dessen Koordinationslücke unter relativ milden Bedingungen ($T < 400\text{ }^{\circ}\text{C}$) erzeugt wurde:



Die Erklärung für die mangelnde Reaktivität einer solchen Spezies gegenüber schwachen Lewis-Basen liefern elektronische Faktoren. In Feldern der Symmetrie O_h spalten die entarteten d-Zustände in zwei Gruppen (t_{2g} und e_g) auf, deren Energieniveaus in schwachen und mittelstarken Feldern von je einem Elektron mit parallelem Spin besetzt sind⁺⁺⁾. Eine solche Anordnung weist als halbbesetztes d-Niveau besondere Stabilität auf. Eine Erhöhung der Zahl der d-Elektronen ist nur möglich, wenn die beträchtliche Spin-

⁺⁾ die Angabe der Ladung hat hier, wie auch bei den entsprechenden anderen Darstellungen, rein formalen Charakter

⁺⁺⁾ auch bei einer quadratisch-pyramidalen Ligandenanordnung (Symmetrie C_{4v}) ist die Aufspaltung der bei O_h -Symmetrie noch energieentarteten Terme nicht so groß, daß eine low-spin Anordnung der Elektronen stabiler wäre.

paarungsenergie P von 27 kcal/mol pro Elektronenpaar (berechnet nach $P = 15B + C$ (86) mit den B und C -Werten von (89)) aufgebracht wird, wogegen der Übergang in ein d^4 -System (Oxidation!) zu einer Erhöhung der Ligandenfeldstabilisierungsenergie um etwa 14,5 kcal/mol ($= 3/5 \Delta$) führt.

Daher sind Prozesse, bei denen zusätzliche Elektronendichte in d-Niveaus überführt wird, gegenüber Reaktionen, die unter Verringerung der Zahl der d-Elektronen ablaufen, benachteiligt.

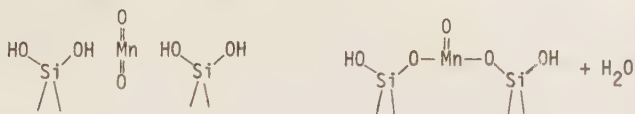
Nun besteht der erste Schritt des Chatt-Duncanson'schen Bindungsmechanismus gerade in der Übertragung von Elektronendichte vom Liganden auf das Zentralion, während der Ladungstransport bei der π -Rückbindung in umgekehrter Richtung verläuft. Zwar müssen für die σ -Wechselwirkung neben den Metall-3d noch die 4s und 4p -Orbitale berücksichtigt werden; das experimentelle Ergebnis - von den untersuchten Reaktionspartnern wird der schwächste σ -Donor und beste π -Akzeptor, das Acetylen (105), am stärksten koordiniert - zeigt, daß der σ -Anteil bei der Ausbildung der Metall-Ligand-Bindung hier nur eine untergeordnete Rolle spielt.

Folgt der Aktivierungsschritt ohne vorherige chemische Fixierung, z.B. über $\equiv Si-O^-$ bzw. $\equiv Si-OH$ -Gruppen, direkt auf die Dotierung, wird der größte Teil des $Mn(H_2O)_6^{2+}$ im physisorbierten Zustand vom Nitrat-Anion zu Mangan(IV)oxid oxidiert:



Das entstandene MnO_2 kann auf zwei verschiedene Arten weiterreagieren:

(i) Bildung einer Oberflächenverbindung mit vicinalen OH-Gruppen⁺)



(ii) Kondensation zu einer dispersen Form von Pyrolusit (56).

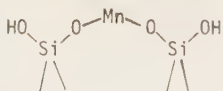
⁺) die Bindungsbildung mit geminalen OH-Gruppen würde zu einem stark gespannten Vierring führen und kann deshalb vernachlässigt werden.

Da in wässriger Lösung am Mn^{2+} Austausch von H_2O gegen NO_3^- stattfindet (ion pairing) (106) und Nitrat als brückenbildender Ligand zwischen zwei Metallionen fungieren kann, entsteht ein Teil des MnO_2 gar nicht erst in monomolekularer Form. Zudem begünstigt die stärkere koordinative Sättigung in einer pyrolusit-ähnlichen Struktur die Bildung einer eigenen Oxidphase, sodaß insgesamt wenig Produkt nach (i) und viel nach (ii) entsteht.

Natürlich kann auch das Oxid an verschiedenen Stellen über $\equiv Si-O^-$ -Gruppen an die Oberfläche fixiert sein. Charakteristisch für diese Struktur ist aber ihre stärkere koordinative Sättigung, die allerdings wegen des regellosen Wachstums, der niedrigen Herstellungstemperatur und Einflüssen der Silicagel-Oberfläche den maximalen Wert der Koordinationszahl von sechs an vielen Manganzentren unterschreiten dürfte.

Bei der anschließenden Reduktion entsteht daraus eine Mangan(II)oxid-Phase, in der die "Gitterfehler" des oxidierten Produkts erhalten geblieben sind und insofern mit der Oberflächenschicht eines bei niedriger Temperatur erzeugten MnO vergleichbar ist. Auch hier sollten die Koordinationszahlen 5 und 6 vorherrschen (an den Phasengrenzen möglicherweise $KZ=4$), also eine oktaedrische oder pentagonal verzerrte oktaedrische Struktur, für deren Reaktivität ganz ähnliche sterische und elektronische Faktoren maßgebend sind wie für die mit dem Hexaquoion dotierten Kontakte.

Die interessanteste an der Oberfläche vorliegende Struktur ist die aus dem Produkt der Reaktion (i), S. 85 durch Reduktion entstehende Verbindung



die aufgrund der großen Entfernung zu den nächstbenachbarten Silanol-bzw. Siloxan-Gruppen nur schwach mit diesen wechselwirken kann und daher stark koordinativ ungesättigten Charakter hat.

In der zugehörigen Symmetrieklasse C_{2v} spalten die entarteten Oktaederzustände t_{2g} und e_g weiter auf, wobei die Energiedifferenz zwischen den Spalttermen so groß werden kann, daß Spinpaarung auftritt. Warren (77) hat für $C_{\infty v}$ -Symmetrie gezeigt, daß schon bei mittleren Ligandenfeldstärken ein Doublett-Term mit nur noch einem ungepaarten Elektron zum Grundzustand wird. In einem solchen Fall, aber auch schon beim Vorliegen eines Quartett-Terms als Grundzustand, wären die elektronischen Faktoren, die im high-spin

System die Bindungsbildung nach dem Chatt-Duncanson'schen Mechanismus hemmten, beseitigt, da nun auch d-Niveaus zur Aufnahme von σ -Elektronendichte der Liganden zur Verfügung stehen.

Da außerdem mindestens zwei freie Koordinationsstellen vorhanden sind, die bei dem von Cossee (10) vorgeschlagenen Polymerisationsmechanismus notwendig sind, kann man den Schluß ziehen, daß diese Spezies die Polymerisation von Äthylen katalysiert.

Wenn man annimmt, daß alle Zentren dieser Art katalytisch aktiv sind, kommt man experimentell auf einen Anteil von 0,01% des insgesamt eingesetzten Mangans (siehe S. 51). Selbst unter der Voraussetzung, daß der Extinktionskoeffizient der spinerlaubten Doublett-Doublett bzw. Quartett-Quartett-Übergänge um zwei Zehnerpotenzen über denen der Sextett-Quartett-Übergänge liegt, bleiben die Intensitäten der dieser Struktur zuzuordnenden Banden in der Größenordnung von etwa 1% der beobachteten Absorptionen und können daher experimentell nicht aufgefunden werden.

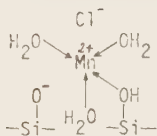
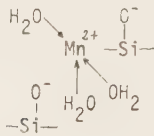
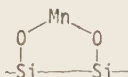
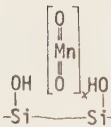
Die Oxidation mit O_2 verläuft an allen Zentren, die eine Koordinationszahl < 6 haben, spontan ab, wobei O^{2-} sozusagen als Brückenligand zwischen zwei benachbarten MnL_5 -Einheiten fungiert. Die Dissoziationsenergie der Sauerstoffmolekel (117 kcal/mol) wird durch die Bindungsenthalpie $Mn-O$ (2×97 kcal/mol) (107) kompensiert. Die Energiebilanz wird ungünstiger, wenn das eintretende O^{2-} -Ion im MnL_6 -Komplex einen anderen Liganden verdrängen muß (Bindungsenthalpie z.B. für $Mn-Cl = 86$ Kcal/mol)(107). Aufgrund der hohen Aktivierungsenergie für einen solchen Vorgang verläuft die Reaktion langsam⁺⁾ . Außerdem kann bei den Oxidphasen das Hineindiffundieren von Sauerstoff in das MnO -Gitter für den zeitabhängigen Oxidationsanteil verantwortlich gemacht werden.

Mit den in TAB. 17 noch einmal zusammengefassten Modellvorstellungen können sowohl die Spektren wie auch das Reaktionsverhalten des Systems $Mn(II)/SiO_2$ befriedigend erklärt werden. Die Schwächen des Modells liegen hauptsächlich darin, daß bei seiner Konstruktion Annahmen über die Trägeroberfläche gemacht wurden, die die tatsächliche Struktur nur unvollständig

⁺⁾ denkbar ist auch, daß nur atomarer Sauerstoff (nach homolytischer Spaltung von O_2) mit MnL_6 -Zentren reagieren kann.

TABELLE 17

Zusammenfassung der Modellvorstellungen (wäßrige Dotierung)

dotierendes Reagens	entstehende Spezies ^{+) KZ}	reaktiv gegenüber O ₂ σ-Donor/π-Akzeptor-Lig.		
Mn(H ₂ O) ₄ Cl ₂		6	nein	nein
Mn(H ₂ O) ₆ ²⁺		5	ja	geringfügig
MnO ₂		4	ja	ja
MnO ₂		5 ± 1	ja	geringfügig

wiedergeben. Betrachtet man als einen der wichtigsten Parameter die Abstände der OH-Gruppen voneinander, so kann man sagen, daß die definierten Werte auf der Cristobalit 100-Fläche ein Mittel der an der Silicagel-Oberfläche auftretenden Größen darstellen, da aufgrund der irregulären Silica-Struktur ein breiter Bereich von Abstandswerten überstrichen wird.

^{+) die in dieser Spalte angeführten Strukturen stellen nur Skizzen der weiter oben beschriebenen Oberflächenverbindungen dar.}

Stellt man sich den Träger aus Cristobalit-Kristalliten mit einer Kantenlänge von nicht mehr als $10 \text{ \AA}$ zusammengesetzt vor, so behalten die Modellvorstellungen in den "Kristallbereichen" voll ihre Gültigkeit, während für die "Bruchstellen" nur statistische Aussagen, die entsprechend "unscharf" sind, gemacht werden können.

Andererseits findet die Physisorption, als der erste Schritt der Bildung der Oberflächenverbindung bevorzugt an solchen Stellen statt, die die besten sterischen und elektronischen Voraussetzungen bieten, wobei die Struktur dieser Plätze nicht sehr unterschiedlich von der unseres Modells sein dürfte.

Eine weitere Voraussetzung, die den tatsächlichen Gegebenheiten nicht entspricht, ist die der vollständigen Hydroxylierung der Oberfläche. In Wirklichkeit dürfte die OH-Gruppen-Konzentration zwischen 7,9 und 4,6 OH pro $100 \text{ \AA}^2$ (43) liegen. Allerdings ist dieser Parameter unkritisch, da in dem von uns verwendeten Metall-Konzentrationsbereich weniger als 20% der insgesamt vorhandenen OH-Gruppen für Wechselwirkungen mit einem Mangan-Zentrum beansprucht werden. Wichtig ist nur, daß die OH's fast vollständig gepaart (entweder vicinal oder geminal) vorliegen (43), sodaß die Abstandswerte unseres Modells ihre Gültigkeit behalten.

2.2. Darstellung metallorganischer Verbindungen und ihre Verwendung zur Dotierung

2.2.1. Allgemeiner Teil

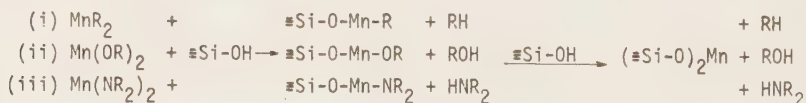
Die bisherigen Versuche haben gezeigt, daß bei wäßriger Dotierung weder eine einheitliche, noch eine in nennenswertem Umfang koordinativ ungesättigte Oberflächenverbindung geschaffen werden konnte.

Die Gründe dafür liegen sowohl auf der Seite des Trägers, der in wäßriger Suspension (fast) vollständig hydroxyliert ist und dem Metallzentrum eine entsprechend große Zahl von Koordinationspartnern anzubieten hat, wie auch bei den zur Dotierung verwendeten Substanzen, die bei Temperaturerhöhung zu unterschiedlichen Produkten reagieren und deren Koordinationszahl durch eine Reduktionsbehandlung nicht vermindert wird (wenn wir einmal von dem wenigen gebildeten $\equiv\text{Si-O-Mn(O)}_2\text{-O-Si}\equiv$ absehen).

Ein genauer definierter Reaktionsverlauf ist bei der Verwendung von solchen metallorganischen Verbindungen zu erwarten, bei denen die Bindung Mn-L protolytisch gespalten werden kann. Da die Dotierung hier aus nichtwässrigen Lösungsmitteln erfolgt, können außerdem die Trägereigenschaften durch eine vorhergehende Temperaturbehandlung modifiziert werden.

Benutzt man Mangan(II)-Verbindungen, die zwei verschiedene Substituenten L und L' tragen, die unterschiedlich stark mit den aciden OH-Gruppen des Trägers reagieren, sollte es gelingen, eine Oberflächenverbindung der Art -Si-O-Mn-L' zu schaffen, in der durch Variation von L' die Eigenschaften des Metallzentrums beeinflußt werden können.

Das Kriterium der leichten protolytischen Spaltbarkeit der Mn-L Bindung erfüllen u.a. die Substanzklassen der Manganalkyle, -alkoxide und -amide, die mit den Silanolgruppen gemäß



reagieren sollten.

Dialkylmangan-Spezies, die nicht noch zusätzlich mit CO oder anderen π -bindenden Liganden koordiniert sind, erwiesen sich als thermisch instabil (108). Isoliert werden konnten bisher ferner nur solche Verbindungen, die

an dem zum Mangan β -ständigen Kohlenstoffatom keinen Wasserstoff tragen (Verhinderung von β -Eliminierungsreaktionen): z.B. Dimethylmangan (109), (110), $\text{Mn}(\text{CH}_2\text{R})_2$ mit $\text{R} = \text{C}(\text{CH}_3)_3$ und $\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{Ph}$ ($\text{Ph} = \text{Phenyl}$) (111) sowie das Diphenylmangan (110).

Wegen der zu erwartenden Schwierigkeiten bei der Reindarstellung (u.a. erfolgt leicht Weiterreaktion des z.B. nach $\text{MnJ}_2 + 2\text{LiR} \longrightarrow \text{MnR}_2 + 2\text{LiJ}$ gebildeten Alkyls zu R_3MnLi (109)) sowie wegen der thermischen Unbeständigkeit dieser Verbindungen wurde die Syntheseder Mangan-dialkyle zurückgestellt.

An Mangan(II)alkoxiden wurden in der Literatur bereits beschrieben: $\text{Mn}(\text{OCH}_3)_2$ (112), $\text{Mn}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ (113)(114), $\text{Mn}(\text{O}^i\text{C}_3\text{H}_7)_2$ (114)(115) sowie eine Reihe von Phenoxiden (116). Allerdings dürften das Äthoxid und die Phenoxide hauptsächlich Mangan in der Oxidationsstufe +3 enthalten, da bei ihrer Herstellung keine Inertgasbedingungen eingehalten wurden und die Verbindungen als braune bis schwarze Festkörper beschrieben werden: Farben, die für ein d^5 -high-spin-System ungewöhnlich, für das Mn(III) jedoch charakteristisch sind. Diese Alkoxide wurden daher auch nicht in den Übersichtsartikel von Bradley (117) aufgenommen.

Dagegen sind das Methoxid, ein blaßrosa gefärbter hochpolymerer Festkörper sowie das von Podall et al. (115) dargestellte, aber nicht weiter charakterisierte iso-Propoxid als echte Mangan(II)verbindungen anzusehen.

Interessant ist der von Podall beschrittene Syntheseweg der Umsetzung von Bis-cyclopentadienyl-mangan mit Isopropylalkohol. Diese Reaktion ist der Metathese von wasserfreiem Metallhalogenid und dem entsprechenden Lithiumalkoxid überlegen, weil letztere bei den höheren Homologen zu einem starken Absinken der Ausbeute und zum Auftreten von Nebenreaktionen führt (117).

Die Herstellung von Alkoxiden mit einer Kohlenstoffkette von mehr als drei C-Atomen schien aber erforderlich, da der zu erwartende polymere Charakter der "niederen" Alkoxide und die damit verbundene Schwerlöslichkeit die Verwendung als Dotierungsmittel beeinträchtigen sollte.

Da die Dialkylamide in der Reaktivität zwischen den Alkoxiden und den Alkylen liegen (118), sollte es auch möglich sein, höhere Alkoxide durch Umsetzung von Mangan(II)dialkylamiden mit dem entsprechenden Alkohol herzustellen.

Allerdings existieren bis heute keine einfachen Alkylamidoverbindungen des Mangan(II) (119). Dagegen wurde von Bürger und Wannagat (120) das Mangan(II)-tetrakis-(trimethylsilyl)-diamid $\text{Mn}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ (Me = Methyl) synthetisiert, aus dessen Cr(II)-Homologen Horvath (121) durch Umsetzung mit Alkoholen die entsprechenden Cr(II)alkoxide herstellen konnte, sodaß beim Mangan(II) ein ähnlicher Reaktionsablauf zu erwarten war. Außerdem schien die Silylamidoverbindung selbst zur Dotierung aus nichtwässrigen Lösungsmitteln geeignet (121).

2.2.2. Mangan(II)silylamide

2.2.2.1. Darstellung von Mangan(II)-tetrakis-(trimethylsilyl)-diamid

An der Vorschrift von Bürger und Wannagat (120) wurden verschiedene Änderungen vorgenommen. Während diese Autoren von Mangan(II)jodid ausgehen, das sie in Tetrahydrofuran (THF) mit dem Natriumsalz des Hexamethyl-disilazans (HMDS) umsetzen:



wurden in dieser Arbeit die Reaktionspartner so gewählt, daß ein Alkalihalogenid entstand, das eine möglichst geringe Löslichkeit im verwendeten Lösungsmittel zeigte und daher leicht abzutrennen war. Außerdem sollte versucht werden, das umständlich herzustellende und relativ teure Mangan(II)jodid durch eine billigere Ausgangsverbindung zu ersetzen. Die Wahl fiel dabei auf das Mangan(II)chlorid, das als hochreines Tetrahydrat im Handel ist.

Da sich die Übergangsmetallchloride im Vergleich zu den -jodiden bei Umsetzungen der oben beschriebenen Art als weniger reaktiv erwiesen haben, war es notwendig, die wasserfreie Substanz in einer möglichst aktiven Form zu erhalten. Borchardt und Daniels (122) erreichen die vollständige Dehydratisierung des $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ in einem Dreistufenprozeß bei Temperaturen $\leq 210^\circ\text{C}$ und einem Druck von 10^{-4} Torr, also unter Reaktionsbedingungen, bei denen sich das durch den H_2O -Austritt gestörte Gitter nicht neu ordnen kann. Der stark koordinativ ungesättigte Charakter einer solchen Substanz zeigt sich bei der anschließenden Umsetzung mit THF: während Herzog et al.

⁺⁾ diese abgekürzte Schreibweise wird im folgenden durchgehend für das Mangan(II)-tetrakis-(trimethylsilyl)-diamid verwendet

(123) ein Addukt mit einem und Kern (124) mit 1,5 THF-Molekülen pro MnCl_2 erhalten, ergibt die Analyse unseres Produkts eine Zusammensetzung $\text{MnCl}_2(\text{THF})_2$.

Die Reflexspektren des wasserfreien Manganchlorids sowie des THF-Komplexes werden in ABB. 26 gezeigt.

Eine Suspension von $\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{THF}$ in THF setzt sich mit LiHMDS spontan um. Die Löslichkeit beider Komponenten in THF ist also keine Voraussetzung für den glatten Ablauf der Reaktion (120). Es bildet sich eine orangefarbene Lösung, aus der sich nach kurzer Zeit ein weißer Niederschlag von LiCl abzuscheiden beginnt.

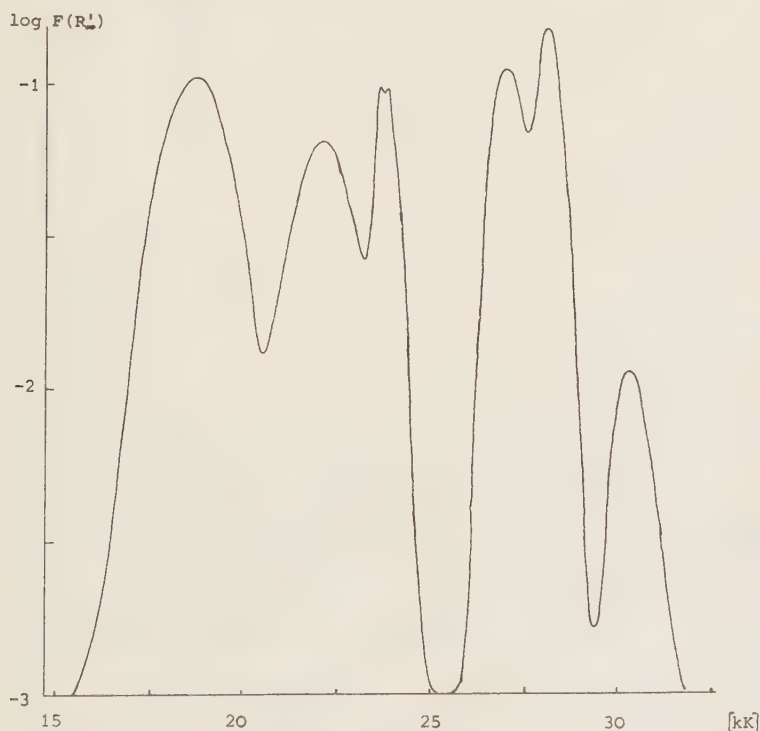


ABB. 26a Reflexspektrum von wasserfreiem Manganchlorid

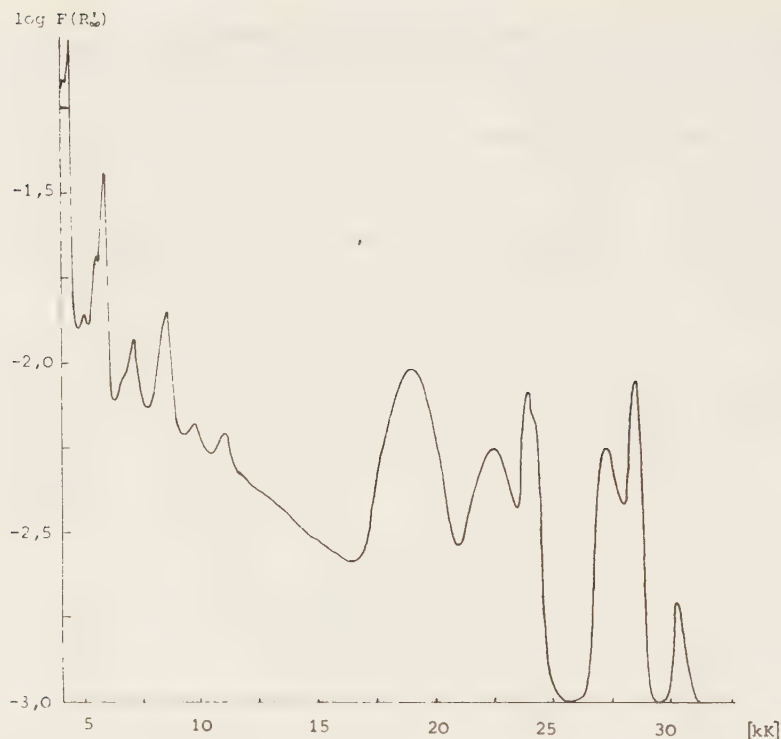
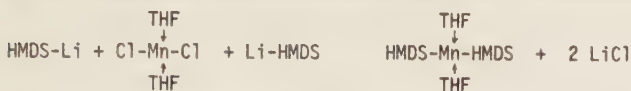


ABB. 26b Reflexspektrum von $\text{MnCl}_2(\text{THF})_2$

Die Destillation des Rohprodukts liefert nicht wie bei Bürger und Wannagat die THF-freie Verbindung. Vielmehr geht zunächst eine gelbe Substanz der Zusammensetzung $\text{Mn}(\text{HMDS})_2 \cdot 2\text{THF}$ über, während die Hauptfraktion aus $\text{Mn}(\text{HMDS})_2 \cdot \text{THF}$ besteht. Das letzte koordinierte THF-Molekül läßt sich nur durch einstündiges Erhitzen der Substanz im Argonstrom auf 120°C entfernen. Unter diesen Bedingungen tritt bereits in geringem Umfang Zersetzung des $\text{Mn}(\text{HMDS})_2$ ein. Bei Zugabe von THF bildet sich das $\text{Mn}(\text{HMDS})_2 \cdot 2\text{THF}$ zurück.

Ein solches Verhalten steht im Gegensatz zu den Eigenschaften des von Bradley (125) hergestellten $\text{Mn}(\text{HMDS})_2 \cdot \text{THF}$, bei dem sich der Äther-Ligand bereits durch Abpumpen im Vakuum entfernen läßt, während die Herstellung einer vierfach koordinierten Verbindung nicht möglich ist.

Für diese Unterschiede kann die Zahl der an Mangan(II)chlorid bzw. -jodid koordinierten THF-Moleküle verantwortlich gemacht werden, die bei Anwesenheit des voluminöseren Jodid-Liganden kleiner ist. Beim Ablauf der Reaktion



bleibt die ursprüngliche $\text{Mn}(\text{THF})_2^{2+}$ -Einheit erhalten und wird erst bei der Destillation (teilweise) zerstört.

Die Reflexspektren der Verbindungen $\text{Mn}(\text{HMDS})_2 \cdot 2\text{THF}$, $\text{Mn}(\text{HMDS})_2 \cdot \text{THF}$ und $\text{Mn}(\text{HMDS})_2$ werden in ABB. 27 gezeigt.

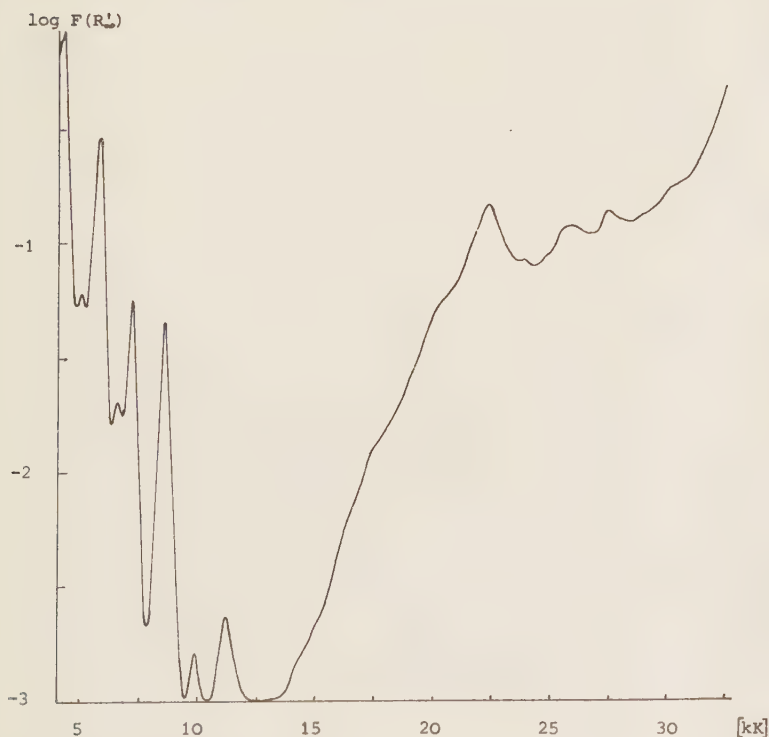


ABB. 27a Reflexspektrum von $\text{Mn}(\text{HMDS})_2 \cdot 2\text{THF}$

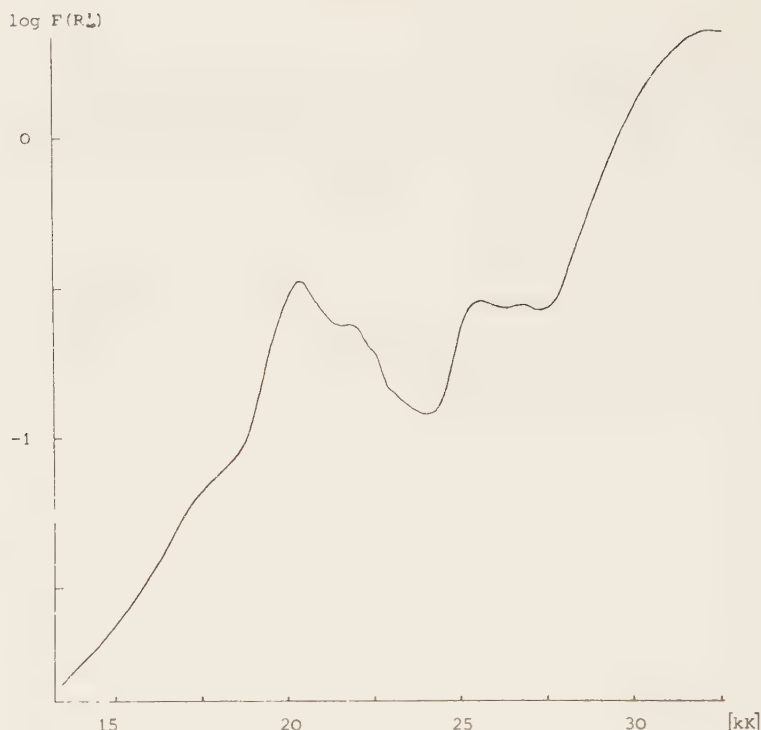


ABB. 27b Reflexspektrum von $\text{Mn(HMDS)}_2 \cdot \text{THF}$

Um ein ligandenfreies Mn(HMDS)_2 herzustellen, wurde als Reaktionsmedium der weniger stark koordinierende Diäthyläther verwendet. Dabei bildete sich mit MnCl_2 zunächst ein gegenüber Vakuum instabiles ätherunlösliches Addukt $\text{MnCl}_2 \cdot 1/2 \text{Et}_2\text{O}$. Da das Lithiumsalz des HMDS ebenfalls nur eine geringe Löslichkeit in Äther aufweist, konnte die Reaktion nur in dem Maße fortschreiten, in dem sich die Reaktionspartner nachlöst. Bei der Destillation wurde in schlechter Ausbeute ($\approx 20\%$ d.Th.) ein Produkt der Zusammensetzung $\text{Mn(HMDS)}_2 \cdot 0,3 \text{Et}_2\text{O}$ gewonnen; auch bei Einsatz eines relativ schwach koordinierenden Liganden wie Diäthyläther wird bei Umsetzung und Destillation nur etwa die Hälfte vom Metallion abgezogen.

2.2.2.2. Darstellung von $\text{Mn}(\text{HMDS})_2 \cdot 2\text{L}$ mit $\text{L} = \text{Pyridin}$, $t\text{-Butylcyanid}$ und Benzol

Bei der Umsetzung von $\text{Mn}(\text{HMDS})_2$ mit Pyridin und $t\text{-Butylcyanid}$ bildeten sich $\text{Mn}(\text{HMDS})_2 \cdot 2\text{py}$ sowie $\text{Mn}(\text{HMDS})_2 \cdot 2t\text{BuCN}$. Überraschenderweise werden beim Kochen in Benzol auch zwei Aromatenmoleküle koordiniert. Diese Verbindung wurde noch nicht weiter untersucht, sodaß keine Aussage über die Art der Bindung zwischen dem Metall und Benzol möglich ist; allerdings kann eine $\text{Mn-C } \sigma\text{-Bindung}$ mit ziemlicher Sicherheit ausgeschlossen werden.

Die Reflexspektren der Verbindungen $\text{Mn}(\text{HMDS})_2 \cdot 2t\text{BuCN}$ und $\text{Mn}(\text{HMDS})_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$ sind in ABB. 28 gezeigt.

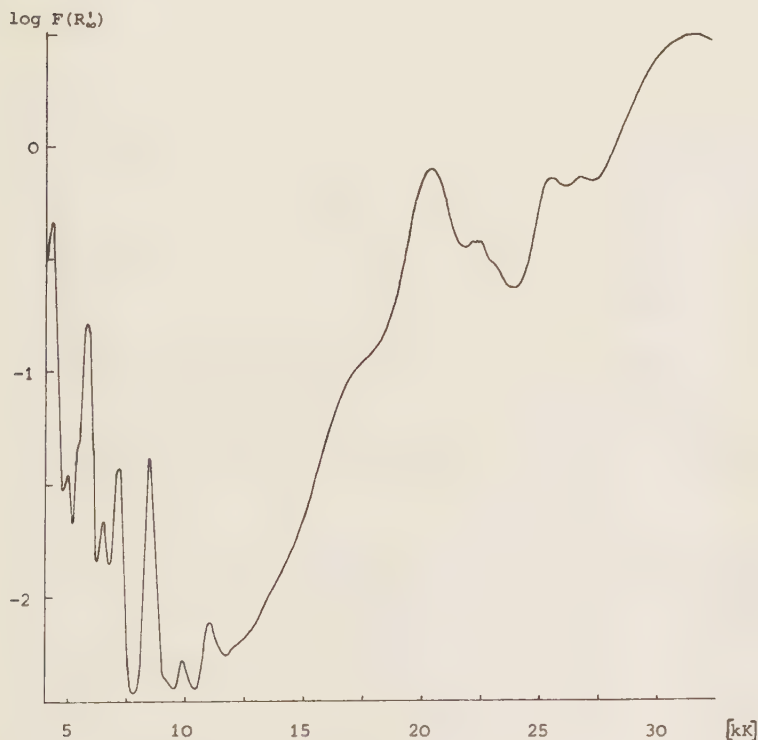


ABB. 27c Reflexspektrum von $\text{Mn}(\text{HMDS})_2$

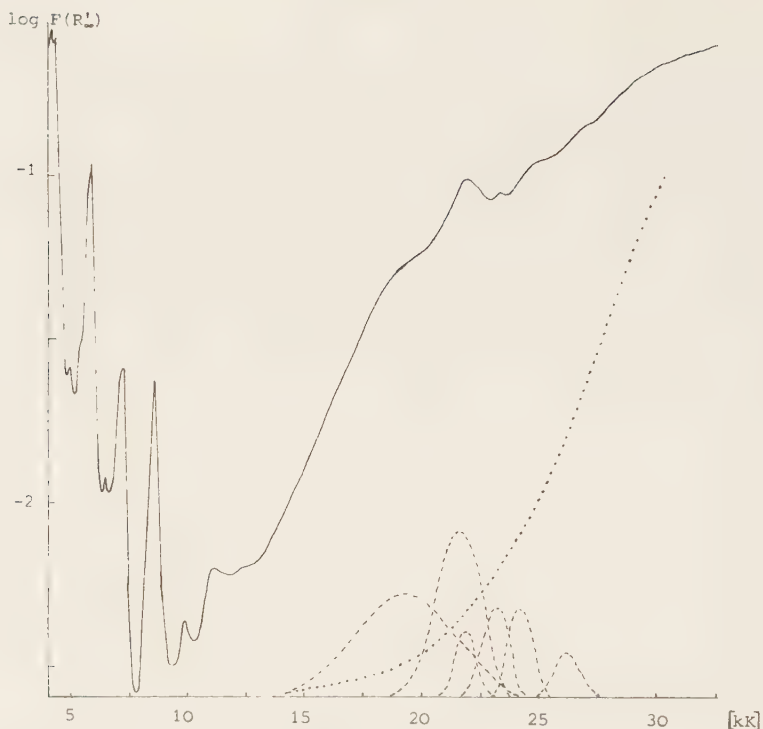


ABB. 28a Reflexspektrum von $\text{Mn}(\text{HMDS})_2 \cdot 2\text{tBuCN}$

Sowohl das Reflexions- wie auch das Transmissionsspektrum ($2 \cdot 10^{-3} \text{ m}$ Lösung in Pentan) des Pyridin-Komplexes zeigen eine sehr intensive CT-Bande mit einem Maximum bei 33,6 kK, die sich weit in den sichtbaren Bereich hinein erstreckt und - bis auf eine Bande bei 21,8 kK - sämtliche $d \rightarrow d$ -Übergänge verdeckt.

Alle bisher hergestellten Silylamidoverbindungen sind extrem sauerstoff- und hydrolyseempfindlich und färben sich bei Zutritt von Luft augenblicklich schwarz. Dabei nimmt die Empfindlichkeit in der Reihe



ab.

2.2.2.3. Interpretation der Reflexspektren

Im NIR-Bereich treten zwei Arten von Banden auf:

- (i) Oberschwingungen der C-H Valenzschwingungen und
- (ii) Kombinationsschwingungen der C-H Valenzschwingungen mit C-H Deformations- und C-O Valenzschwingungen.

Die mittleren Bandenlagen und ihre Zuordnung sind in TAB. 18 angegeben, wobei nicht jede Verbindung einzeln interpretiert wurde. Das bringt zwar einen Verlust an Spezifität der Aussage mit sich, da aber der NIR-Bereich für diese Arbeit nur von geringer Bedeutung ist, fiel dies nicht weiter ins Gewicht.

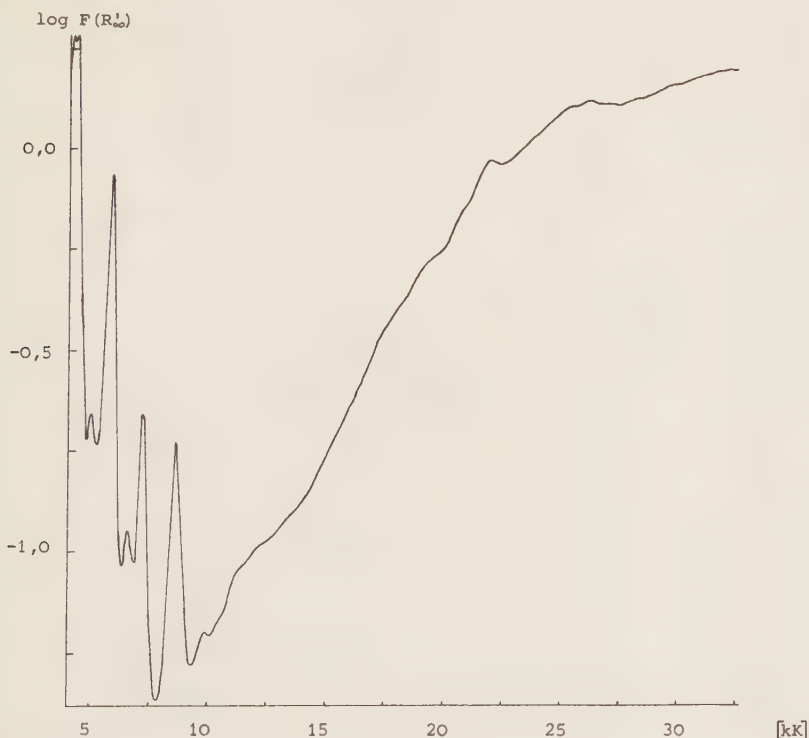


ABB. 28b Reflexspektrum von $Mn(HMDS)_2 \cdot 2C_6H_6$

TABELLE 18

Absorptionen im NIR

Wellenzahl [kK]	Intensität	Zuordnung	beobachtet an Probe
(4,10 ± 0,01)	m	2,98 + 1,07	46, 47
(4,18 ± 0,02)	s	2,96 + 1,26	48 bis 52
(4,35 ± 0,02)	s	2,86 + 1,46	46 bis 52
(5,01 ± 0,03)	m	2 x 1,07 + 2,86	47 bis 52
(5,43 ± 0,05)	m	2 x 2,7	47 bis 52
(5,65)	sh	2 x 1,46 + 2,7	51
(5,84 ± 0,03)	m	2,98 + 2,86	46 bis 50, 52
(6,47 ± 0,06)	w	3 x 1,18 + 2,9	48 bis 52
(7,12 ± 0,04)	m	2 x 2,86 + 1,46	46 bis 52
(8,42 ± 0,06)	m	2 x 2,86 + 2,7	46 bis 52
(11,10 ± 0,03)	w	4 x 2,7	46 bis 52

m = medium

verwendete Grundschrwingungen:

2,98; 2,86; 2,70	(THF)	C-H Valenzschwingungen
2,96; 2,90	(HMDS)	
1,46	(THF)	C-H Deformationsschwingung
1,26; 1,18	(HMDS)	C-H Deformationsschwingung im -Si(CH ₃) ₃
1,07	(THF)	C-O Valenzschwingung

In den TAB. 19 und 20 sind die experimentellen Bandenlagen von Manganchlorid und Mangan-silylamid-Proben im VIS/UV-Bereich den aus dem Termdiagramm entnommenen Werten gegenübergestellt. Bei dieser Gruppe von Verbindungen ist die Anpassung der experimentellen Bandenlagen an das Termschema mit einem größeren Fehler behaftet als bei den Aquokomplexen und Oberflächenverbindungen. Das ist nicht weiter erstaunlich, da hier starke kovalente Bindungsanteile und Verzerrungen der idealen Oktaedersymmetrie größere Abweichungen von den Voraussetzungen, die der Berechnung des Termdiagramms zugrunde liegen, bewirken. Trotzdem ist die Übereinstimmung der Theorie mit dem Experiment immer noch befriedigend.

TABELLE 19

Bandenlagen von MnCl_2 (Probe 45), $\text{MnCl}_2 \cdot 1/2 \text{ Et}_2\text{O}$ (Probe 46) und $\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{THF}$ (Probe 47)

Probe	$6A_{1g} \xrightarrow{4} T_{1g} (^4G)$	$6A_{1g} \xrightarrow{4} T_{2g} (^4G)$	$6A_{1g} \xrightarrow{4} E_g, A_{1g} (^4G)$	Zuordnung	$6A_{1g} \xrightarrow{4} T_{2g} (^4D)$	$6A_{1g} \xrightarrow{4} E_g (^4D)$	$6A_{1g} \xrightarrow{4} T_{1g} (^4P)$					
45	18,8	19,4	22,3	22,0	23,7 23,9	23,6	27,1	26,7	28,2	28,0	30,4	32,0
46	18,8	19,5	22,2	22,1	23,6 23,75	23,7	27,0	27,0	28,2	28,3	30,2	32,5
47	19,2	19,35	22,55	22,2	24,05 24,35	24,2	27,3	27,1	28,7	28,7	30,5	33,2

TABELLE 20

Bandenlagen von $\text{Mn}(\text{HMDS})_2$, $\text{Mn}(\text{HMDS})_2 \cdot 2\text{L}$ mit $\text{L} = \text{THF}$, tBuCN und C_6H_6

Probe	$6A_1 \rightarrow 4T_1(^4G)$	$6A_1 \rightarrow 4T_2(^4G)$	Zuordnung		$6A_1 \rightarrow 4T_2(^4D)$	$6A_1 \rightarrow 4E(^4D)$	$6A_1 \rightarrow 4T_1(^4P)$	CT					
			$6A_1 \rightarrow 4E, A_1(^4G)$	$6A_1 \rightarrow 4T_2(^4D)$									
48	17,95	17,7	20,45	19,85	22,0 22,2	21,7	23,2	23,8	25,55	25,2	26,8	28,7	31,7
49	18,2	18,3	20,4	20,6	21,9	21,9	23,3	24,3	25,6	25,6	26,9	29,2	32,1
50	21,0	21,1	22,4	22,4	22,9	22,8	23,8	25,2	25,95	25,9	27,7	27,8	30,5
51	19,55	20,15	21,8	21,5	22,05	22,2	23,25	23,8	24,4	24,5	26,3	26,6	32,8
52	19,45	20,1	21,55	21,2	+	+	23,05	25,0	25,85	25,6	26,6	27,7	++

Probe 48: $\text{Mn}(\text{HMDS})_2$; Probe 49: $\text{Mn}(\text{HMDS})_2 \cdot \text{THF}$; Probe 50: $\text{Mn}(\text{HMDS})_2 \cdot 2\text{THF}$; Probe 51: $\text{Mn}(\text{HMDS})_2 \cdot 2\text{tBuCN}$

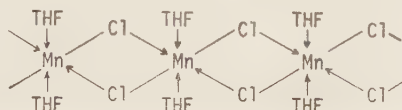
Probe 52: $\text{Mn}(\text{HMDS})_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$

+) die Absorption machte sich nur durch eine Verbreiterung der $6A_1 \rightarrow 4T_2(^4G)$ -Bande bemerkbar und konnte nicht mit Sicherheit identifiziert werden

++) das Maximum der CT-Bande lag außerhalb des Meßbereiches

Das Spektrum des MnCl_2 im sichtbaren Bereich stimmt gut mit den Literaturangaben (126)(127) überein. Es wird hier trotzdem noch einmal angeführt, da sich die Methode von Foster und Gill (127) zur Bestimmung von B, C und Δ von der in dieser Arbeit verwendeten unterscheidet und somit leicht differierende Werte liefert. Wichtig sind aber nicht so sehr die absoluten Größen, sondern die relativen Veränderungen, die bei einer Variation der koordinativen Umgebung des Zentralions auftreten.

Bemerkenswert ist noch, daß das in einem Feld regulärer oktaedrischer Symmetrie entartete ${}^4\text{A}_1, {}^4\text{E}({}^4\text{G})$ Niveau in seine zwei Komponenten aufgespalten ist (besonders deutlich im Spektrum des MnCl_2): die entsprechende Bande zeigt zwei Maxima. Durch die Entwässerung bei niedriger Temperatur ist also ein Produkt entstanden, das nur zum Teil MnCl_6^{4-} Oktaeder, daneben aber auch verzerrte Strukturen und freie Koordinationsstellen enthält. An diesen besonders reaktiven Stellen greift der Ligand Tetrahydrofuran unter Bildung der Verbindung $\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{THF}$ an:



Für den Komplex $\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{py}$ (128) und für das $\text{MnCl}_2 \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ ($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2 = 1,4\text{-Dioxan}$) (129) werden analoge Strukturen vorgeschlagen, wobei das Dioxan als zweizähliger Ligand wirkt.

Auch im Spektrum des $\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{THF}$ bleiben die aus ${}^4\text{G}$ hervorgehenden Folge-terme ${}^4\text{A}_1$ und ${}^4\text{E}$ aufgespalten, da hier tetragonal verzerrte Oktaeder vorliegen.

TABELLE 21

Ligandenfeldparameter der Mangan(II)chlorid-Proben

Probe	B $[\text{cm}^{-1}]$	C $[\text{cm}^{-1}]$	Δ $[\text{cm}^{-1}]$
45	629	3510	6600
46	650	3430	7020
47	645	3550	7450

Der Gang in der Ligandenfeldstärke (siehe TAB. 21) läßt sich leicht erklären, da der starke Donor THF (in schwächerer Form auch Et_2O) entweder eine leere Koordinationsstelle füllt oder den schwächeren Liganden Cl^- verdrängt.

Auch für die verschiedenen $\text{Mn}(\text{HMDS})_2$ -Verbindungen wurden B, C und Δ nach der bereits beschriebenen Methode berechnet (siehe TAB. 22).

TABELLE 22

Ligandenfeldparameter der $\text{Mn}(\text{HMDS})_2$ -Proben

Probe	B [cm^{-1}]	C [cm^{-1}]	Δ [cm^{-1}]
48	493	3430	6310
49	528	3330	5820
50	436	3710	3220
51	336	3740	3300
52 ⁺)	550	3300	3520

Der niedrige B-Wert von 0,63 beim $\text{Mn}(\text{HMDS})_2$ zeigt, daß die Bindung in diesem "Komplex" stark kovalenten Charakter hat.

Die ermittelte Feldstärke Δ liegt zwar für einen Stickstoff-Liganden sehr niedrig ("normale" Werte beim $\text{Mn}(\text{II})$: 8 000 bis 9 000 cm^{-1} (86)) - was dadurch erklärt werden kann, daß sich durch p_π - d_π -Anteile der N-Si Bindung die Donor-Eigenschaften des Stickstoffs verschlechtern - weist aber trotzdem auf eine oktaedrische Struktur der Verbindung im festen Zustand hin.

Bei den mit zwei zusätzlichen Liganden koordinierten Substanzen ist Δ um etwa 50% abgesunken, was auf eine tetraedrische Symmetrie schließen läßt⁺⁺⁾.

⁺) die B und C-Werte wurden unter der Annahme berechnet, daß die Energie des Übergangs ${}^6\text{A}_1 \rightarrow {}^4\text{E}, {}^4\text{A}_1$ (${}^4\text{G}$) 22,0 kK beträgt; dieser Wert ist nach der Spektrenauflösung der wahrscheinlichste (siehe TAB. 20)

⁺⁺⁾ die spektroskopischen Daten können natürlich nur Hinweise auf die Form des Koordinationspolyeders geben. Ein Strukturbeweis ist dagegen nur mit Hilfe der Röntgenanalyse möglich.

Daß der theoretische Wert von $\Delta_t = 4/9 |\Delta_o|$ nicht erreicht wird liegt daran, daß, wie schon Foster und Gill gezeigt haben (127), die interatomaren Abstände in tetraedrischen Komplexen gegenüber denen in oktaedrischen leicht verkürzt sind.

Als Folge des Zusammenrückens der in zwei Gruppen zu je drei Banden angeordneten Absorptionsmaxima haben die tetraedrischen Verbindungen eine gelbe Farbe.

Der Δ -Wert für das $\text{Mn}(\text{HMDS})_2 \cdot \text{THF}$ zeigt, daß in dieser Verbindung die oktaedrische Koordination noch weitgehend erhalten geblieben ist.

2.2.3. Mangan(II)alkoxide

2.2.3.1. Darstellung von Mangan(II)alkoxiden

Durch Alkoholyse des $\text{Mn}(\text{HMDS})_2$ konnten eine Reihe von neuen bzw. in der Literatur falsch beschriebenen Alkoxiden⁺ hergestellt werden, darunter Derivate von primären, sekundären und tertiären aliphatischen Alkoholen mit einer Kettenlänge von C_1 bis C_{18} sowie von substituierten und unsubstituierten Phenolen und von fluorierten Alkoholen.

Die Eigenschaften der Verbindungen variieren stark mit der Art der -OR Gruppe (siehe TAB. 23 und 24). Die C_1 bis C_5 -Alkoxide sind blaßrosa gefärbte, amorphe, über Alkoxo-Brücken vernetzte Polymere von großer thermischer Stabilität: selbst beim Aufheizen auf 200°C unter 1 atm Argon trat weder Zersetzung noch Sublimation ein.

Die geradkettigen C_5 bis C_{10} -Spezies haben fiberartige Makrostrukturen, die unter Aufnahme großer Mengen von Lösungsmittel aufquellen und transparente gelbe bis rosaviolette Gele bilden.

⁺) Nach derselben Methode konnten unter Verwendung von Triphenylsilanol und Diphenylsilandiol die Verbindungen $\text{Mn}(\text{O}-\text{SiPh}_3)_2$ (THF - löslich) und

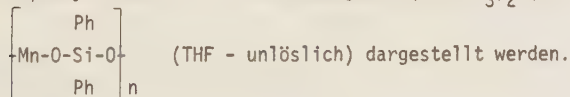


TABELLE 23

Makroskopische Eigenschaften von Mangan(II)alkoxiden

Probe	Alkohol	Farbe und Erscheinungsform in der Reaktionslösung		Pentan	Löslichkeit		THF	Acetonitril
		getrocknet	gelöst		Benzol	Pyridin		
53	Methanol	farblos, voluminöser Nd	blaßrosa, amorph	-	-	-	-	-
54	Äthanol	rosafarbener Nd	blaßrosa, amorph	-	-	+	-	-
55	Isopropanol	flüßigerfarbener Gel	altrosa, amorph	-	-	+	-	-
56	1-Butanol	zähes, rosafarbenes Gel ²⁾	farblos, amorph	-	-	-	-	-
57	2-Butanol	lavendelfarbenes Gel	blaßviolett, amorph	-	-	+	-	-
58	t-Butanol	lavendelf. volumin. Nd	blaßrosa, amorph	-	-	+	3)	-
59	1-Pentanol	rosaf. volumin. Nd	blaßrosa, amorph	-	-	-	-	-
60	2-Pentanol	rosafarbenes Gel	rosa-violette elastische Fibern	4)	-	-	-	-
61	Neopentanol	blaßrosa volumin. Nd	farblos, amorph	-	-	+	+	-
62	2-Hexanol	rosa-violettes Gel	elastische Fibern	4)	-	-	-	-
63	1-Octanol	orangef. zähes Öl	beige-gelb, amorph	4)	-	-	-	-
64	1-Decanol	gelbes Gel	gelb-orange, amorph	4)	-	-	-	-
65	Stearylalkohol	farblos volumin. Nd	farblos, amorph	5)	+	++	++	-
66	Pinakol	blaßrosa volumin. Nd	farblos, amorph	-	-	-	-	-

67	Phenol	weißer Nd	farblos, amorph	-	-	6)	+	+	-
68	Benzylalkohol	zähes honigf. öl ⁷⁾	rosaf. Kristalle	+	+++		+++	+++	++
69	DTBP	gelbe Kristalle	gelbe Kristalle	+++	+++		+++	+++	+++
70	TTBP	gelbe Kristalle	gelbe Kristalle ⁸⁾	++	+++		+++	+++	++
71	Hexafluoro- isopropanol	hell-orangef. Kristalle	farblose Kristalle	+	+		++	+++	+
72	Pentafluoro- phenol	farblos, amorph	farblos, amorph	-	-		+	++	-

-: unlöslich; +: wenig löslich; ++: mäßig löslich; +++: gut löslich

die Löslichkeitsangaben beziehen sich auf die getrockneten Produkte; allgemein ist die Löslichkeit der nicht getrockneten Substanzen deutlich größer

DTBP = 2,6-di-t-Butylphenol; TTBP = 2,4,6-tri-t-Butylphenol

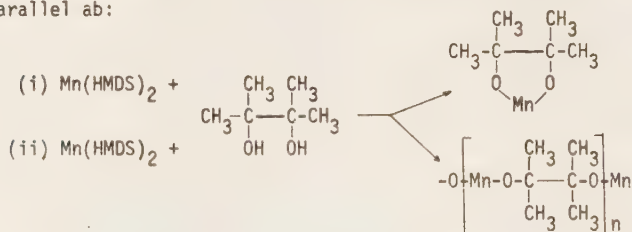
- 1) bildet mit Pyridin ein gelbes, kristallines Addukt
- 2) durch 2tägiges Rühren läßt sich das Gel in einen blaßrosafarbenen, amorphen Niederschlag umwandeln
- 3) bildet mit Pyridin ein gelbes und mit THF ein rosafarbenes Addukt
- 4) bilden unter Aufnahme großer Lösungsmittelmengen Gele, die beim Stehenlassen erstarren
- 5) da es sich hier um ein Gemisch zweier Verbindungen handelt, werden keine Lösungseigenschaften angegeben
- 6) bildet mit Benzol und THF gelbe bis gelbbraune, voluminöse, vakuuminstabile Addukte
- 7) wandelt sich durch 2tägiges Rühren in einen rosafarbenen, feinkristallinen Niederschlag um
- 8) die Analyse ergibt eine Zusammensetzung $Mn(TTBP)_2 \cdot 2THF$

Das Phenol- und Benzylalkohol-Derivat nehmen in Löslichkeit und Aggregationsgrad eine Zwischenstellung ein zwischen den hochmolekularen "niederen" Alkoxiden und den monomolekularen t-Butylsubstituierten Phenolaten. Die letzteren sind in vielen organischen Lösungsmitteln leicht löslich und bilden stabile kristalline THF und Pyridin-Komplexe, während sich die an $\text{Mn}(\text{O}^t\text{C}_4\text{H}_9)_2$ und $\text{Mn}(\text{OPh})_2$ koordinierten Donor-Moleküle im Vakuum wieder abziehen lassen.

Auch bei der Verwendung von THF in der Darstellungsreaktion (siehe Kapitel 4.8.2.) entstehen keine mit THF koordinierten mono- oder oligomeren "niederen" Alkoxide mit besseren Löslichkeitseigenschaften.

Weiterhin gelang die Darstellung niederer Alkoxide aus höheren durch Alkohololyse der letzteren mit den "acidieren" kurzkettigen Alkoholen (siehe TAB. 40).

Bei der Umsetzung mit Pinakol laufen offensichtlich zwei Reaktionen parallel ab:



Die Analysenwerte weisen darauf hin, daß jede Moleküleinheit noch ein THF koordiniert hat.

Die bessere Löslichkeit von Reaktionsprodukt (i) in THF ermöglicht die Abtrennung von der nach (ii) entstandenen Substanz. Das Mengenverhältnis, in dem die beiden Produkte anfallen, zeigt, daß die Bildung des Polymeren gegenüber der Bildung des Fünfrings stark bevorzugt ist. Bei Verwendung der in 4.8.2. beschriebenen Präparationsmethode ändert sich das Ergebnis nur unwesentlich.

Hexafluoro-isopropoxide der Übergangsmetalle Ti, Zr und Hf sind in der Literatur (130) beschrieben. Das entsprechende Mangan(II)-Derivat zeigt eine gute Löslichkeit in THF. Wahrscheinlich ist aufgrund der stark elektrophilen Wirkung der $-\text{CF}_3$ -Gruppen die Donor-Funktion des Sauerstoff-

atoms so geschwächt, daß sich keine hochpolymere Struktur ausbilden kann.

Eine Erhöhung der Löslichkeit beim Übergang von Alkoxiden primärer zu Alkoxiden sekundärer Alkohole, wie sie von Horvath (121) bei den entsprechenden Cr(II)-Verbindungen gefunden wurde, konnte hier nicht festgestellt werden.

2.2.3.2. Interpretation der IR-, NIR- und VIS/UV-Spektren

Das IR-Spektrum des $\text{Mn}(\text{O}^t\text{C}_4\text{H}_9)_2$ ist in ABB. 29 dargestellt. Die Zuordnung der Banden unterhalb 600 cm^{-1} in den Spektren von Übergangsmetall-Alkoxiden ist noch umstritten (131), doch kann durch Vergleich mit den entsprechenden Zirkonium- und Hafnium-Verbindungen (132) die Bande bei 548 cm^{-1} als Mn-O Valenzschwingung und die Bande bei 455 cm^{-1} als Mn-O Deformationsschwingung angesehen werden.

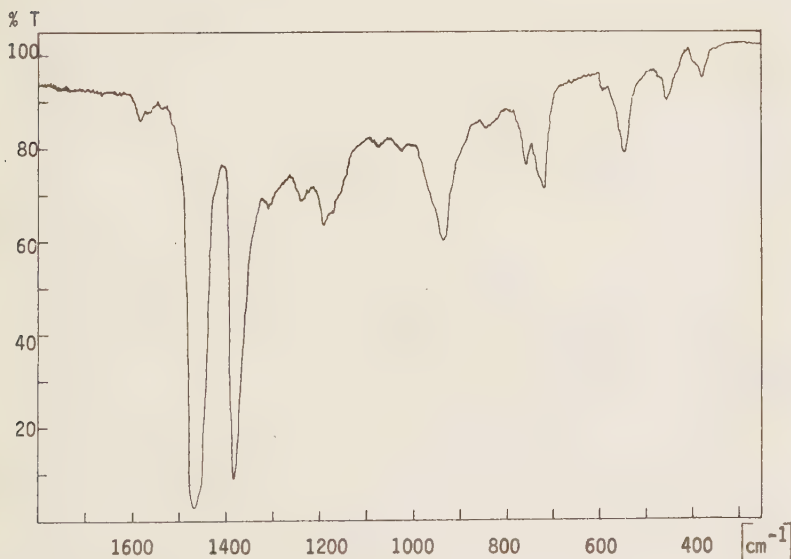


ABB. 29 IR-Spektrum von $\text{Mn}(\text{O}^t\text{C}_4\text{H}_9)_2$

Da die NIR/VIS-Spektren der Alkoxide z.T. untereinander sehr ähnlich sind, wurden nicht alle abgebildet, sondern nur charakteristische Vertreter folgender Gruppen:

- (i) primäre aliphatische Alkohole: $\text{Mn}(\text{OCH}_3)_2$ (ABB. 30a)
 $\text{Mn}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ (ABB. 30a)
 $\text{Mn}(\text{OC}_8\text{H}_{17})_2$ (ABB. 30b)
 $\text{Mn}(\text{O}^{\text{neo}}\text{C}_5\text{H}_{11})_2$ (ABB. 30c)
 $\text{Mn}(\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2$ (ABB. 30c)
- (ii) sekundäre aliphat. Alkohole: $\text{Mn}(\text{O}^{\text{i}}\text{C}_3\text{H}_7)_2$ (ABB. 30d)
- (iii) tertiäre aliphat. Alkohole: $\text{Mn}(\text{O}^{\text{t}}\text{C}_4\text{H}_9)_2$ (ABB. 30d)

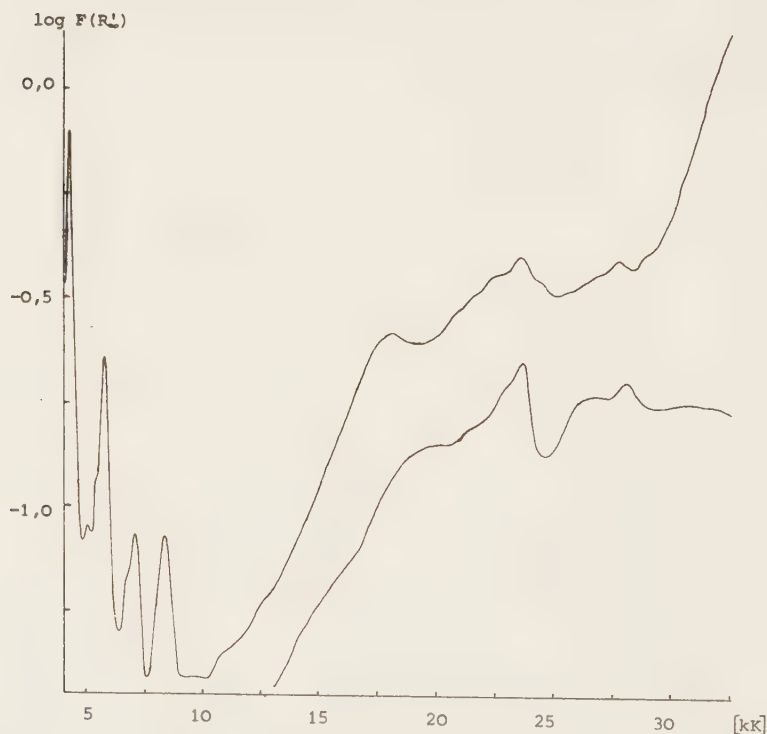


ABB. 30a Reflexspektren von $\text{Mn}(\text{OCH}_3)_2$ (obere Kurve) und $\text{Mn}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ (untere Kurve)

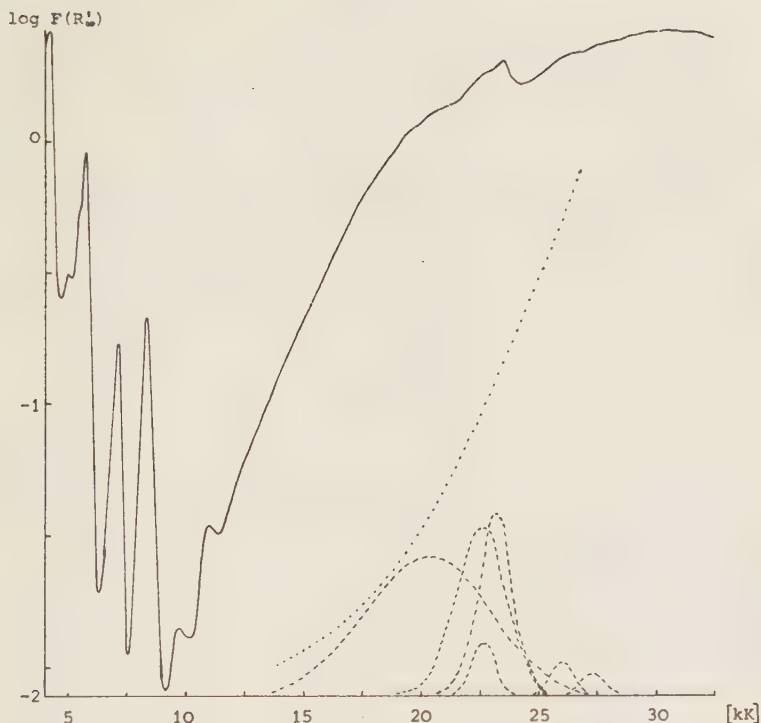


ABB. 30b Reflexspektrum von $\text{Mn}(\text{OC}_8\text{H}_{17})_2$

- (iv) aromatische Alkohole: $\text{Mn}(\text{OC}_6\text{H}_5)_2$ (ABB. 30e)
 $\text{Mn}(\text{DTBP})_2$ (ABB. 30f)
 $\text{Mn}(\text{DTBP})_2 \cdot 2\text{THF}$ (ABB. 30f)
- (v) fluorierte Alkohole: $\text{Mn}(\text{OC}_3\text{F}_6\text{H})_2$ (ABB. 30g)

Die Bandenlagen sämtlicher Spektren im VIS/UV-Bereich sind in TAB. 25 zusammengestellt.

Im NIR-Bereich zeigen solche Alkoxide, die Methyl- und/oder Methylengruppen enthalten, Obertöne von C-H Valenzschwingungen sowie Kombinationen von C-H Valenz- mit C-H Deformations- und C-O Valenzschwingungen (TAB. 24).

TABELLE 24

Absorptionen im NIR

Wellenzahl [kK]	Intensität	Zuordnung
$(4,28 \pm 0,04)$	s	$2,85 + 1,45$
$(5,40 \pm 0,05)$	w	$2,85 + 1,45 + 1,04$
$(5,78 \pm 0,07)$	m	$2,97 + 2,85$
$(6,58 \pm 0,07)$	w	$2 \times 1,04 + 2,97 + 1,48$
$(7,14 \pm 0,07)$	m	$2 \times 2,85 + 1,45$
$(8,3 \pm 0,1)$	w	$2 \times 2,85 + 1,45 + 1,04$
$(9,7 \pm 0,1)$	w	$2 \times 2,85 + 2 \times 1,45 + 1,04$

verwendete Grundschnvingungen:

asymmetrische C-H Valenzschwingung: 2,97 kK

symmetrische C-H Valenzschwingung: 2,85 kK

asymmetrische C-H Deformationsschwingung: 1,48 kK

symmetrische C-H Deformationsschwingung: 1,45 kK

C-O Valenzschwingung: 1,04 kK

Bei den sekundären und tertiären Alkoholen wird die C-O Valenzschwingung nach höheren Wellenzahlen verschoben ($\approx 1,13$ kK), sodaß bei den entsprechenden Alkoxiden eine Bande bei $(4,12 \pm 0,04)$ kK auftritt, die als Kombination einer C-H Valenz- (2,97 kK) mit der C-O Valenzschwingung gedeutet werden kann.

Die aus aromatischen Alkoholen hergestellten Verbindungen zeigen drei zusätzliche Banden bei 4,60; 5,95 und 8,75 kK. Die beiden letzten können als erste bzw. zweite Oberschwingung der $=C-H_{\text{arom}}$ Valenzschwingung (2,99 kK) angesehen werden. Für die erste kommt eine Kombination der $=C-H_{\text{arom}}$ Valenzschwingung mit der $(C-C)_{\text{arom}}$ Valenzschwingung (1,53 kK) in Betracht.

Im Spektrum des $Mn(OC_6F_5)_2$ treten im NIR-Bereich drei Absorptionen bei 4,46; 4,95 und 6,47 kK auf, die sämtlich als Kombinationen von C-F Valenz- (3,42 kK) und $(C-C)_{\text{arom}}$ Valenzschwingung gedeutet werden können.

Die im sichtbaren Bereich beobachteten⁺⁾ sowie die dem Termdiagramm entnommenen Bandenlagen sind zusammen mit der Zuordnung der Übergänge in TAB. 25 angegeben.

Wegen des Fehlens intensiver CT-Absorptionen konnte an einigen Verbindungen ein siebenter $d \rightarrow d$ -Übergang (${}^6A_1 \rightarrow {}^4A_2({}^4F)$) gefunden werden.

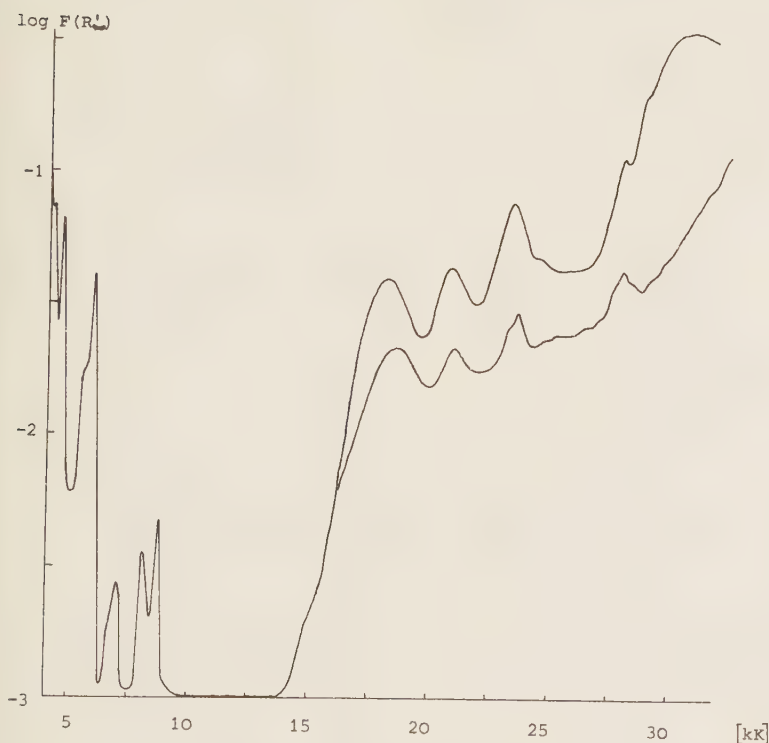


ABB. 30c Reflexspektrum von $Mn(OCH_2C_6H_5)_2$ (obere Kurve)
und $Mn(O^{neo}C_5H_{11})_2$ (untere Kurve)

^{+) von einigen der gelartigen Alkoxide konnten keine Reflexspektren erhalten werden}

TABELLE 25

Bandenlagen von Mangan(II)alkoxiden

Probe	Zuordnung													
	$6A_1 \rightarrow 4T_1(^4G)$	$6A_1 \rightarrow 4T_2(^4G)$	$6A_1 \rightarrow 4E, A_1(^4G)$	$6A_1 \rightarrow 4T_2(^4D)$	$6A_1 \rightarrow 4E(^4D)$	$6A_1 \rightarrow 4T_1(^4P)$	$6A_1 \rightarrow 4A_2(^4F)$							
53 ⁺)	18,3	19,8	22,95	22,2	23,75	23,4	24,6	26,35	27,9	27,55	29,1	31,1	--	
54	19,9	19,95	21,9	21,85	22,95	23,1	--	--	26,6	26,55	28,1	29,95	30,9	34,3
55	18,15	18,5	21,0	20,75	23,1	23,1	24,9	25,15	26,7	27,0	28,2	30,6	31,2	34,2
57	18,2	18,45	21,05	21,2	23,55	23,2	24,65	24,75	26,3	25,9	28,05	29,6	31,1	32,2
58	18,2	18,0	21,2	20,6	23,55	23,45	24,9	25,55	27,4	27,1	28,25	31,25	31,2	34,9
60	18,1	18,3	20,9	20,5	23,0	22,9	24,85	24,6	26,25	26,0	28,1	29,9	31,4	32,9
61	18,5	18,75	21,0	21,05	23,15	23,1	25,25	25,4	27,0	26,7	28,2	30,8	--	--
63	20,25	20,75	22,65	22,2	23,1	23,1	--	--	26,0	25,95	27,35	28,4	--	--
65	20,9	20,75	22,55	22,2	23,3	23,1	--	--	25,8	25,6	--	--	--	--
67	19,2	18,9	21,05	21,4	22,7	22,45	24,45	26,0	28,0	27,5	28,7	31,3	--	--
68	18,2	18,2	20,9	21,0	23,25	22,8	24,7	25,9	28,3	27,65	29,25	32,2	--	--
69 ⁺⁺)	17,2	17,45	20,6	20,0	22,1	21,7	23,1	24,0	25,75	25,3	28,25	29,2	--	--

70	21,6	21,5	22,5	22,6	23,3	23,05	26,4	26,1	26,85	26,6	28,0	28,6	--
71	20,1	20,0	21,85	21,7	22,65	22,7	23,95	25,15	26,1	26,2	28,5	29,1	--
72	16,9	17,1	19,65	20,3	22,8	22,8	25,9	26,6	27,7	27,6	--	--	--
73 ⁺⁺)	20,9	20,85	21,9	22,0	22,7	22,45	23,5	25,0	25,95	25,7	27,05	27,8	--
74	19,6	19,8	22,4	21,6	23,05	22,8	23,9	24,8	25,9	25,8	27,15	28,8	--
75	19,85	20,3	22,25	22,0	24,0	23,8	--	--	26,5	26,2	28,4	29,3	--

Probe 73: $\text{Mn}(\text{DTBP})_2 \cdot 2\text{THF}$; Probe 74: $\text{Mn}(\text{OSiPh}_3)_2$; Probe 75: $(\text{MnO}_2\text{SiPh}_2)_n$

+) das von Adams et al.(112) angegebene Spektrum unterscheidet sich weniger in der Bandenlage als in der Zuordnung von dem hier beschriebenen. Außerdem wurden die Übergänge bei 22,95 kK und 24,6 kK von diesen Autoren nicht beobachtet.

++) im Spektrum dieser Verbindungen tritt jeweils eine zusätzliche, sehr niederenergetische Bande bei 11,3 kK auf, die wegen ihrer großen Halbwertsbreite keine NIR-Absorption sein kann. Eine befriedigende Interpretation dieses Übergangs war mit dem hier verwendeten Termdiagramm nicht möglich.

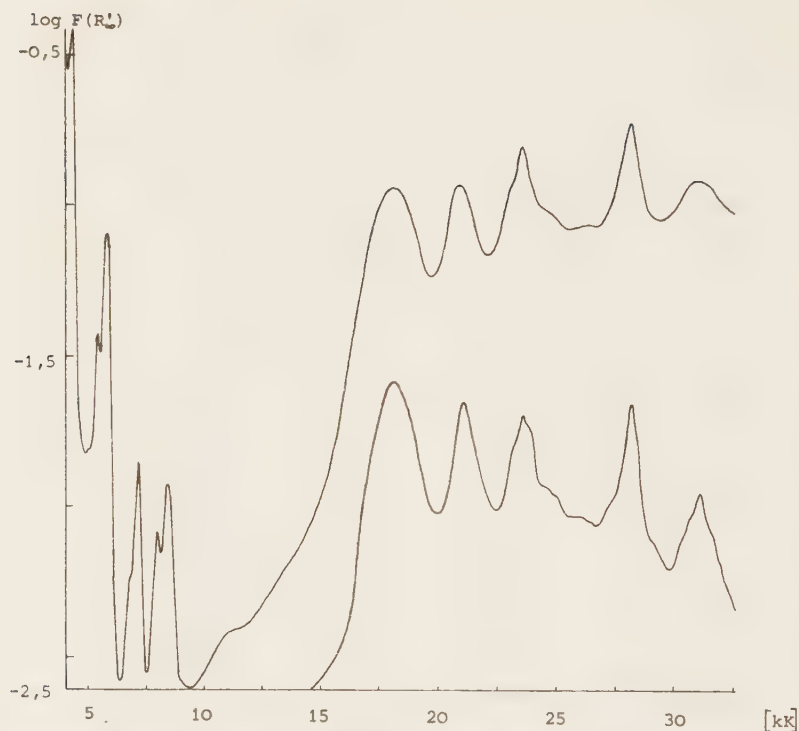


ABB. 30d Reflexspektrum von $Mn(O^1C_3H_7)_2$ (obere Kurve)
und $Mn(O^tC_4H_9)_2$ (untere Kurve)

Es ist überraschend, daß trotz der stark differierenden Alkoxo-Reste die Bandenlagen mit ganz wenigen Ausnahmen (${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_2({}^4D)$ -Übergang im $Mn(OCH_3)_2$ und im $Mn(OC_6H_5)_2$) dem Termdiagramm mit einem Fehler $\leq 3\%$ angepaßt werden konnten⁺⁾ .

Dies bedeutet, daß bei den Mangan(II)alkoxiden im wesentlichen oktaedrische und tetraedrische Strukturen vorliegen (siehe TAB. 26).

⁺⁾ die berechneten Termenergien für das ${}^4T_1({}^4P)$ -Niveau liegen auch hier wegen der nichtberücksichtigten Wechselwirkung mit CT-Banden zu hoch.

TABELLE 26

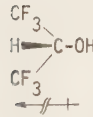
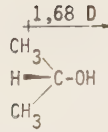
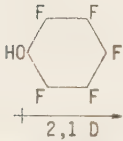
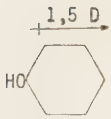
Ligandenfeldparameter von Mangan(II)alkoxiden

Probe	B [cm^{-1}]	C [cm^{-1}]	Δ [cm^{-1}]	Strukturvorschlag
53	593	3560	5930	oktaedrisch
54	486	3670	5260	"
55	486	3690	6800	"
57	393	3920	6360	"
58	521	3710	7710	"
60	436	3770	6430	"
61	514	3650	6590	"
67	714	3170	6290	"
68	700	3280	7560	"
69	522	3380	6270	"
71	493	3550	4630	"
72	700	3160	8800	"
70	507	3650	3240	tetraedrisch
73	464	3610	3340	"
63	415	3790	3900	
65	358	3950	3800	
74	407	3800	4900	
75	357	4090	5000	

(Für die Alkoxid-Proben 63 und 65 wurden keine Strukturvorschläge gemacht, weil die Δ -Werte für eine oktaedrische Ligandenanordnung zu niedrig und für eine tetraedrische zu hoch liegen.)

Die Veränderung der Ligandenfeldstärke beim Übergang von "einfachen" zu fluorierten Alkoxiden kann mit der Veränderung des Dipolmoments der entsprechenden Alkoxo-Gruppe korreliert werden:

die Dipolmomente von Phenol, Pentafluorphenol, Isopropanol und Hexafluoroisopropanol lassen sich folgendermaßen skizzieren



wobei die Pfeilspitze auf das negative Ende des Dipols weist. Die Zahlenwerte der Dipolmomente wurden dem Tabellenwerk von Landolt-Börnstein (133) entnommen; das Moment des Pentafluorphenols wurde dem des p-Fluorphenols in erster Näherung gleichgesetzt, da sich die Wirkung der ortho- und

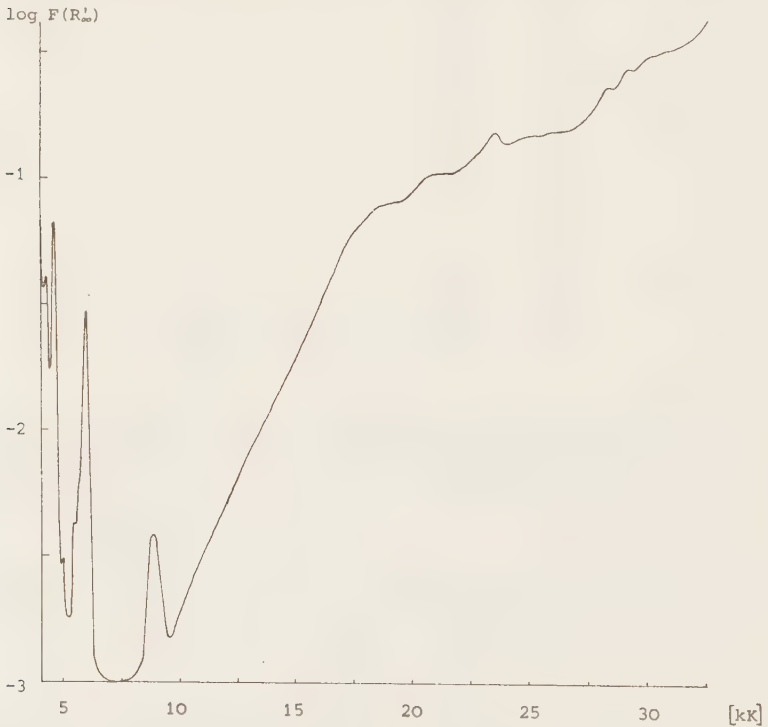


ABB. 30e Reflexspektrum von $\text{Mn}(\text{OC}_6\text{H}_5)_2$

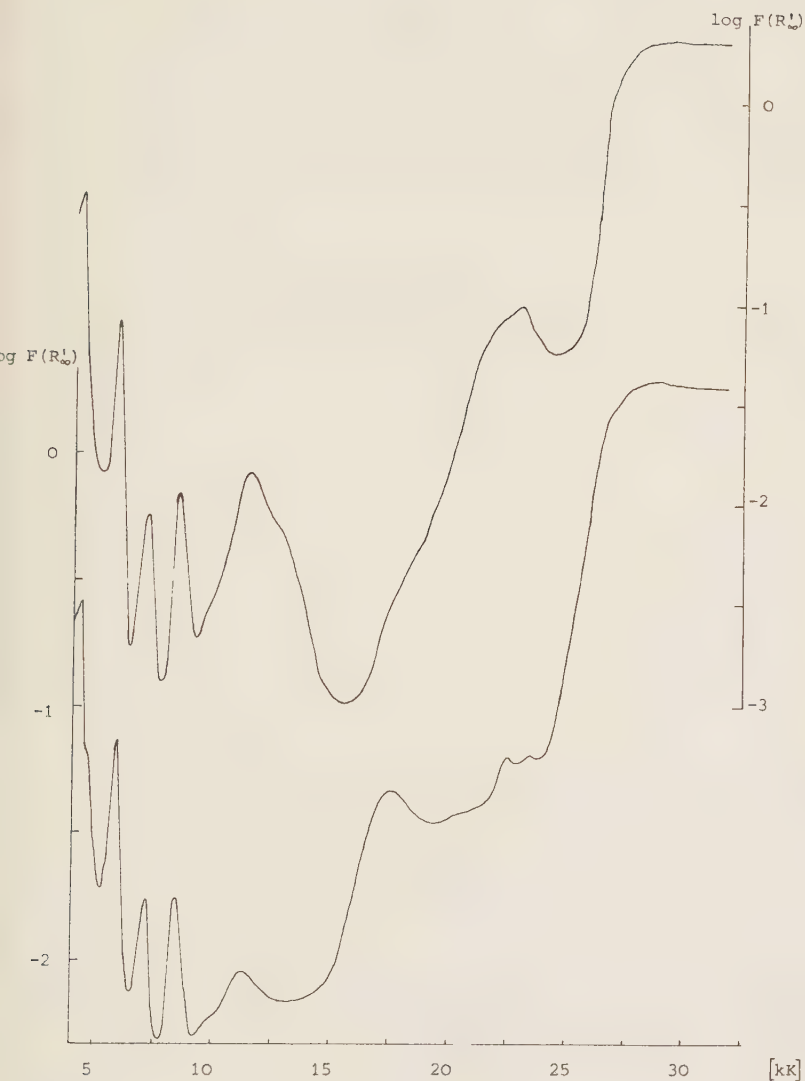


ABB. 30f Reflexspektrum von $\text{Mn(DTBP)}_2 \cdot 2\text{THF}$ (obere Kurve)
und Mn(DTBP)_2 (untere Kurve)

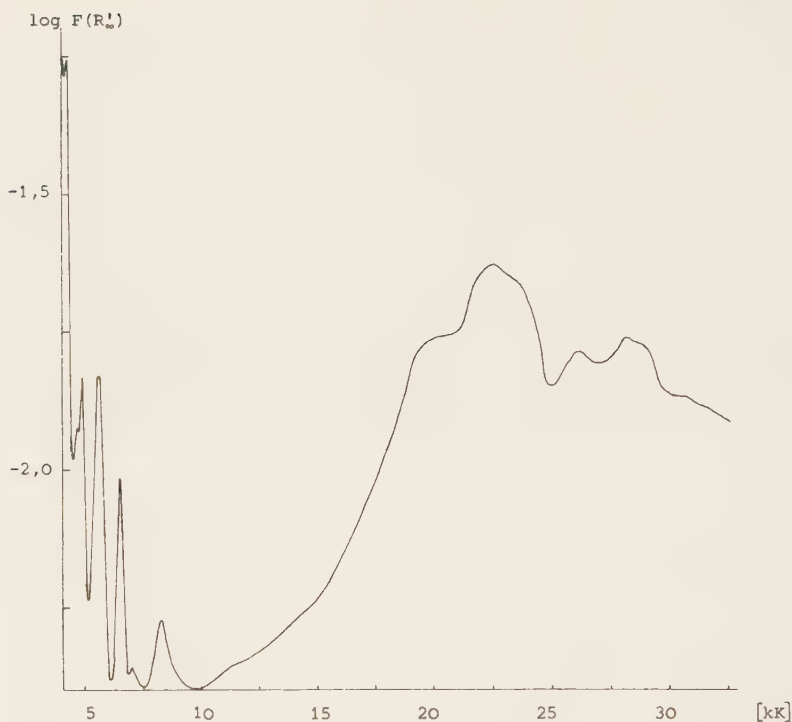


ABB. 30g Reflexspektrum von $\text{Mn}(\text{OC}_3\text{F}_6\text{H})_2$

meta-Substituenten bei der Vektoraddition zum Gesamtmoment herausheben sollte. Für das Hexafluoro-isopropanol konnte in der Literatur keine Angabe des μ -Wertes gefunden werden. Die Richtung des Dipolmoments dürfte sich aber gegenüber der beim Isopropanol umgekehrt haben, sodaß für die fluorierte Verbindung ein geringerer Absolutwert wahrscheinlich ist, der sich in einer Verringerung der Ligandenfeldstärke niederschlägt.

Dagegen ist die Richtung des Dipolmoments im unsubstituierten (mesomerer Effekt des Benzolrings) wie im fluorsubstituierten Phenol gleich, und die Vergrößerung des Betrags um 40% bei der F-Substitution führt zu einer etwa gleichgroßen Erhöhung der Ligandenfeldstärke.

Die Ligandenfeldstärke der Silanolderivate ist gegenüber den Werten der Alkoxide deutlich verringert. Ein solcher Effekt ist zu erwarten, da das

Siliciumatom als π -Akzeptor wirken und damit Elektronendichte aus besetzten π -Orbitalen des Sauerstoffs abziehen kann, die dann nicht mehr für eine dative $O \rightarrow Mn$ Bindung zur Verfügung steht.

Es ist allerdings aufgrund von sterischen Überlegungen zweifelhaft, ob diese Verbindungen tatsächlich in oktaedrischer Symmetrie vorliegen. Die Übereinstimmung zwischen experimentellen und theoretischen Bandenlagen ist jedenfalls nicht schlechter als bei den Alkoxiden, denen eine oktaedrische Struktur zugeschrieben wurde.

Ordnet man die oktaedrischen Alkoxide mit den aliphatischen Gruppen $RR'R''C-O^-$ nach fallenden Δ -Werten, so ergibt sich eine Reihe, die der relativen Elektronenanziehung dieser Gruppen (134) proportional verläuft (siehe TAB. 27).

TABELLE 27

Spektrochemische Serie für Alkoxo-Liganden

R	R'	R''	$\Delta \quad [cm^{-1}]$	relat. Elektronenanziehung ⁺⁾
CH ₃	CH ₃	CH ₃	7710	+ 165
H	CH ₃	CH ₃	6800	+ 110
H	H	C(CH ₃) ₃	6590	+ 100
H	CH ₃	CH ₂ CH ₂ CH ₃	6430	+ 90
H	CH ₃	CH ₂ CH ₃	6360	+ 95
H	H	H	5930	0
H	H	CH ₃	5260	+ 55
H	CF ₃	CF ₃	4630	< 0

Alle Gruppen R, die relativ zu R = H die Elektronendichte am Sauerstoff durch induktive Effekte erhöhen, verstärken dessen Donor-Charakter bzw.

⁺⁾ das positive Vorzeichen bedeutet, daß die betreffende Gruppe Elektronen im Vergleich zum Wasserstoff (Elektronenanziehung definitionsgemäß = 0) weniger stark anzieht

vergrößern das Dipolmoment des Moleküls und führen damit zu einem größeren Δ -Wert. Daß die Positionen des Mangan(II)methylats und -äthylats in dieser Reihe vertauscht sind, ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß hier sterische Faktoren, deren Wirkung sich stets den elektronischen Einflüssen überlagert, den zusätzlichen induktiven Effekt der CH_2 -Gruppe im $\text{Mn}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ überkompensieren. Die Differenz zwischen den Werten für das $\text{Mn}(\text{O}^{\text{SC}}_4\text{H}_9)_2$ und $\text{Mn}(\text{O}^{\text{SC}}_5\text{H}_{11})_2$ liegen dagegen innerhalb der Fehlerbreite der Δ -Bestimmung.

2.2.3.3. Magnetische Messungen

Die magnetischen Messungen unterstützen die Annahme, daß die Alkoxide mit kurzen, aliphatischen C-Ketten in polymerer Form vorliegen.

Während das (monomere) $\text{Mn}(\text{DTBP})_2(\text{THF})_2$ bei Raumtemperatur ein für high-spin d^5 -Systeme charakteristisches effektives magnetisches Moment von 5,9 B.M. zeigt, beträgt der Wert des $\text{Mn}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ nur 4,85 B.M. (siehe ABB. 31).

Magnetische Momente zwischen 4,51 und 4,35 B.M. wurden von Adams et al. (135) an trimeren Eisen(III)alkoxiden gefunden.

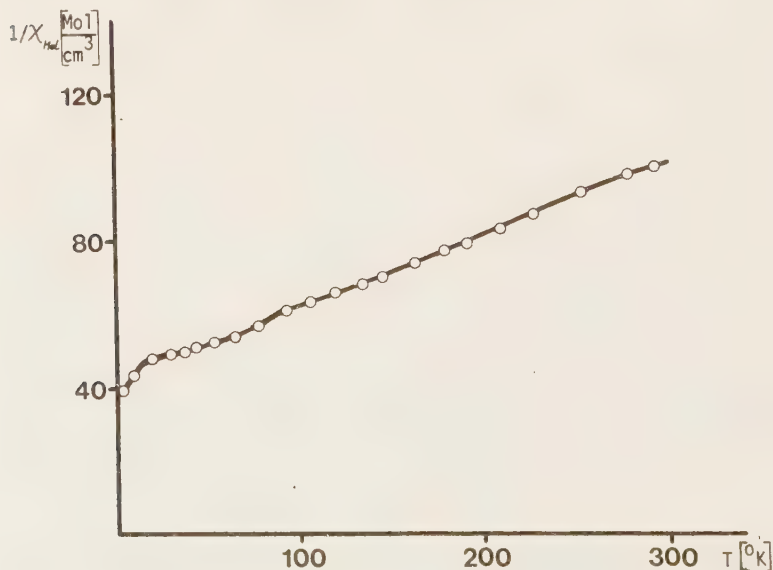


ABB. 31a $1/X_{\text{Mol}} = f(T)$

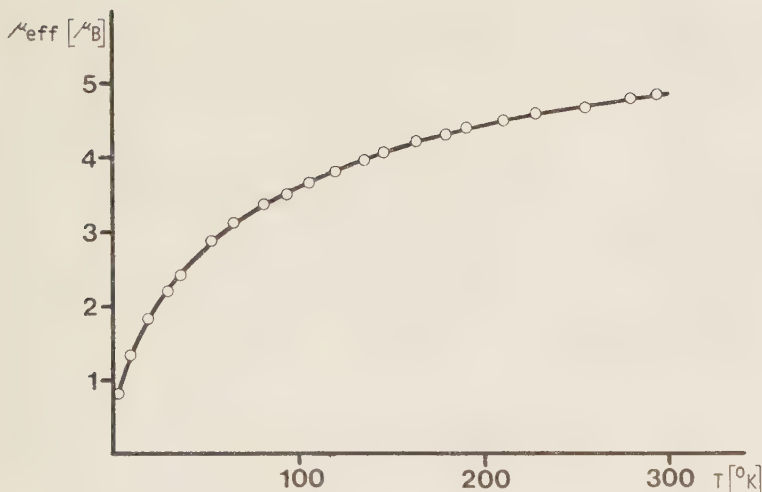
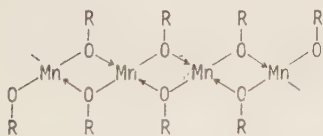


ABB. 31b $\mu_{\text{eff}} = f(T)$

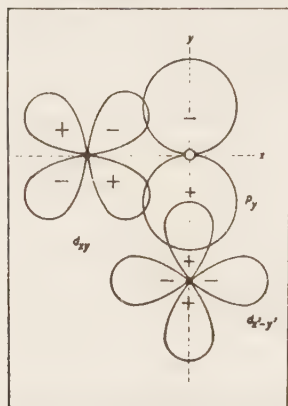
Aus dem kleinen Moment und dem hohen negativen θ -Wert folgt, daß in dieser Verbindung antiferromagnetische Kopplung auftreten muß. Dimere Einheiten können dabei ausgeschlossen werden, da in diesem Fall $1/\chi$ bei sinkender Temperatur gegen Null gehen müßte.

Da in einer Struktur der Art



die Manganatome für eine direkte Wechselwirkung zu weit auseinander liegen, bietet sich als Kopplungsmechanismus ein 90° Kation-Anion-Kation Superaustausch (136) an. In ABB. 32 ist die mit zwei Elektronen besetzte p_y -Bahnfunktion eines Sauerstoffions dargestellt, die einerseits durch Überlappung mit dem $d_{x^2-y^2}$ -Orbital des Mangan-Ions I eine σ -Bindung und andererseits durch Überlappung mit dem d_{xy} -Orbital des Mangan-Ions II eine

π -Bindung ausbildet. Diese kovalenten Wechselwirkungen können nur dann auftreten, wenn die Spins der an den jeweiligen Bindungen beteiligten



Elektronen antiparallel ausgerichtet sind, was dazu führt, daß die Spins der Kationen unter sich antiparallel stehen. Die so resultierende antiferromagnetische Kopplung reduziert den Wert des magnetischen Moments.

Ein solcher Bindungsmechanismus steht auch mit der oben vorgeschlagenen Struktur in Einklang.

ABB. 32
90°-Superaustausch

2.2.3.4. Oxidationsprodukte von Mangan(II)alkoxiden

Sämtliche in dieser Arbeit hergestellten Alkoxide sind hydrolyseempfindlich und reagieren spontan mit Sauerstoff unter Braun- bis Schwarzfärbung. Im allgemeinen sind die getrockneten Substanzen weniger reaktiv als die frisch hergestellten.

$\text{Mn}(\text{O}^n\text{C}_4\text{H}_9)_2$, $\text{Mn}(\text{O}^{\text{neo}}\text{C}_5\text{H}_{11})_2$ und das Pinakolat-Gemisch sind pyrophor und verbrennen an Luft unter Feuererscheinung.

$\text{Mn}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ setzt sich mit reinem Sauerstoff explosionsartig um. Nimmt man dagegen die Oxidation so vor, daß man Sauerstoff durch eine Aufschlammung des Alkoxids in Pentan leitet, so wird das Molekül nicht zerstört. Eine Analyse ergibt die Zusammensetzung $[\text{Mn}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2]_2\text{O}$ ($\text{Mn}_{\text{gef}} = 36,3\%$, $\text{Mn}_{\text{theor}} = 35,9\%$).

Beim $\text{Mn}(\text{O}^t\text{C}_4\text{H}_9)_2$ verläuft die Sauerstoffaufnahme bei Raumtemperatur teilweise reversibel: durch Anlegen eines Hochvakuums kann etwa die Hälfte des aufgenommenen Sauerstoffs wieder entfernt werden. Eine Analyse (vor dem Evakuieren) ergibt die Summenformel $\text{Mn}(\text{O}^t\text{C}_4\text{H}_9)_2 2\text{O}_{1,5}$ ($\text{Mn}_{\text{gef}} = 25,9\%$, $\text{Mn}_{\text{theor}} = 25,8\%$).

Bei den Derivaten sekundärer Alkohole $\text{Mn}(\text{O}^i\text{C}_3\text{H}_7)_2$, $\text{Mn}(\text{O}^s\text{C}_4\text{H}_9)_2$ und $\text{Mn}(\text{O}^s\text{C}_5\text{H}_{11})_2$ tritt zu Beginn der Oxidation ein grünes Zwischenprodukt auf,

das auch unter Argon nicht stabil ist, sondern sich innerhalb weniger Minuten in die dunkelbraune Endstufe umwandelt. Nimmt man die Oxidation bei vermindertem Sauerstoffpartialdruck ($\approx 0,8$ Torr $\hat{=}$ 1 000 ppm O_2) an einer Dispersion des Alkoxids in Pentan vor, tritt ein solches Zwischenprodukt nicht auf.

Diese Ergebnisse weisen darauf hin, daß hier intermediär ein Komplex mit molekularem Sauerstoff (137) entstanden sein könnte, der nach kurzer Zeit, unter Dissoziation der koordinierten Molekel, in das thermodynamisch stabilere "normale" Oxidationsprodukt zerfällt.

Da ein solches Zwischenprodukt nur bei den Derivaten sekundärer Alkohole sowie beim $Mn(DTBP)_2$ auftritt, spielen möglicherweise Matrixeffekte, insbesondere Wasserstoffbindungen, bei der Stabilisierung des Übergangskomplexes eine entscheidende Rolle.

Beim $Mn(DTBP)_2$ ist die grüne Stufe unter Sauerstoffausschluß längere Zeit beständig; ein Reflexspektrum ist in ABB. 33 gezeigt.

Die Ligandenfeldstärke ist mit 7900 cm^{-1} gegenüber der nichtoxidierten Verbindung ($\Delta = 6270\text{ cm}^{-1}$) deutlich erhöht. Eine Analyse ergibt die Summenformel $[Mn(DTBP)_2]_2O_2$ ($Mn_{\text{gef}} = 11,5\%$; $Mn_{\text{theor}} = 11,4\%$). Der dinukleare Charakter steht in Obereinstimmung mit den bisher in der Literatur beschriebenen Sauerstoffkomplexen des Mangans (138)(139).

Da alle Merkmale eines Mangan(II)-Spektrums (Zahl der Banden und ihre Intensität) bei der Umsetzung mit Sauerstoff erhalten bleiben, kann kein Wechsel der Oxidationsstufe eingetreten sein. Möglicherweise wird in diesem Komplex eine dem Chatt-Duncanson'schen Mechanismus ähnliche Bindung betätigt, die zwar die formale Ladung unverändert läßt, andererseits aber durch starke Wechselwirkungen zwischen Ligand und Zentralatom den Wert von Δ vergrößert.

Setzt man die grüne Verbindung weiter mit Sauerstoff um, so bilden sich zwei Produkte, die über ihre Löslichkeit in Pentan getrennt werden können: der unlösliche, schwarze Rückstand enthält Mangan in den Oxidationsstufen III und IV ($OZ_{\text{exp}} = 3,6$); der Mangangehalt von 47,1% deutet darauf hin, daß neben MnO_2 eine Substanz entstanden sein muß, die noch einen Alkoxid-Rest enthält, z.B. $O=Mn(DTBP)$.

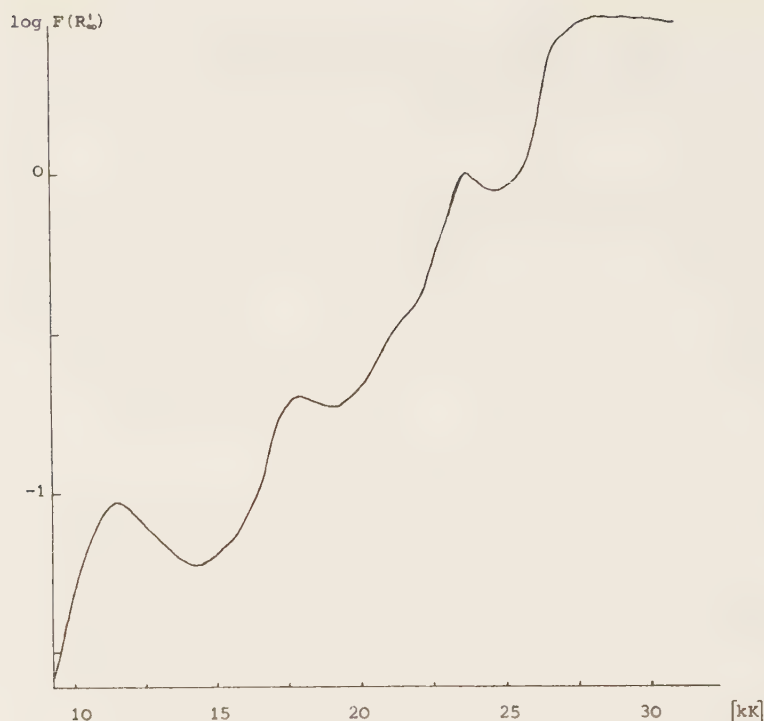


ABB. 33 Reflexspektrum von $[Mn(DTBP)_2] \cdot 2O_2$

Die pentanlösliche Fraktion hat einen ungewöhnlich hohen molaren Extinktionskoeffizienten von $\approx 30\,000$ lit/mol cm bei 418 nm und Raumtemperatur (siehe ABB. 34). Das NMR-Spektrum der Substanz zeigt zwei nicht aufgespaltene Signale bei 1,28 und 7,7 ppm, deren Flächen sich wie 9:1 verhalten. Das Massenspektrum liefert einen Molpeak bei $M = 408$, die Fragmentierung stimmt mit einem Molekül der Struktur



($\text{---}+$ = t-Butyl-)

überein.

Das Diphenochinon konnte bereits durch katalytische Oxidation von 2,6-di-t-Butylphenol mit Cobalt(II)-Komplexen Schiffischer Basen hergestellt werden (140)(141), allerdings in weitaus schlechterer Ausbeute (13% gegenüber 76%).

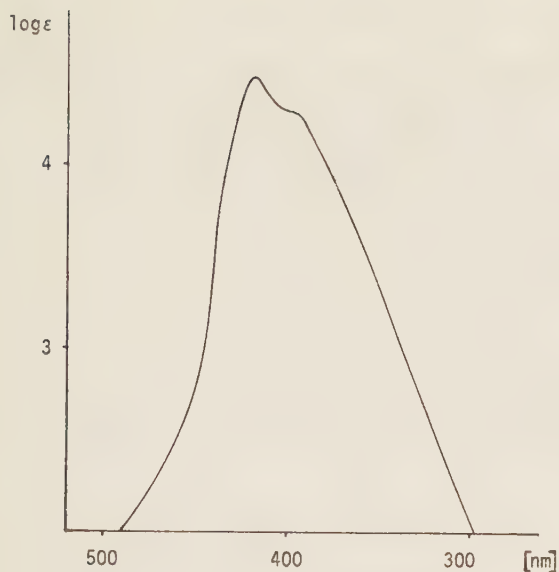


ABB. 34 Absorptionsspektrum von 2,5,7,10-tetra-*t*-Butyl-*p*-Diphenochinon

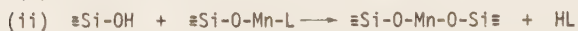
Beim 2,4,6-tri-*t*-Butylphenol ist die Bildung eines *p*-Dichinons nicht möglich. Bei der Oxidation des entsprechenden Alkoxids wird das Molekül zwar auch zerstört, es entstehen aber vier verschiedene, in Pentan lösliche Produkte, die nicht weiter untersucht wurden.

2.2.4. Hemi-Verbindungen⁺⁾

2.2.4.1. Allgemeiner Teil

Die Variation von elektronischen und sterischen Einflüssen an einem Übergangsmetallzentrum auf einer Trägeroberfläche ist dann möglich, wenn das Metall neben Bindungen an Silanolgruppen noch solche zu anderen Liganden L betätigt, die in ihrem individuellen Charakter und gegebenenfalls in ihrer Anzahl verändert werden können.

Die Bildung einer Mangan(II)-Oberflächenverbindung verläuft bei der Dotierung mit metallorganischen Substanzen $MnLL'$ in zwei Stufen:



wobei (ii) wegen der sterischen Fixierung der Reaktionspartner nur ablaufen kann, wenn es Silanolgruppen in einem für die Abspaltung von HL günstigen Abstand gibt.

Sind die Voraussetzungen für (ii) nicht gegeben, z.B. durch eine entsprechende Vorbehandlung des Trägers, entsteht eine Oberflächenstruktur, in der das Mangan noch den Liganden L trägt, dessen Bindung zum Metall weniger leicht gelöst wird als die des Substituenten L' .

Da die protolytische Spaltbarkeit der Mangan-Ligand-Bindung in der Reihe $Mn-X \quad Mn-O \quad Mn-N \quad Mn-C$ ($X = \text{Halogen}$) zunimmt und die Mangan(II)silylamide sich als präparativ leicht zugänglich erwiesen hatten, sollte versucht werden, Verbindungen des Typs $L-Mn-HMDS$ herzustellen, mit $L = X, OR, R$, die Oberflächenstrukturen $-Si-O-Mn-X$, $-Si-O-Mn-OR$ und $-Si-O-Mn-HMDS$ bilden.

2.2.4.2. Darstellung von Hemi-Verbindungen

Eine Schlüsselstellung unter den Hemi-Verbindungen nimmt das Chloro-Trimethylsilylamidomangan(II) ein, aus dem die anderen Substanzen durch Umsetzung mit Lithiumalkylen bzw. -alkoxiden zu gewinnen sind.

⁺⁾ unter "Hemi"-Verbindungen sollen im folgenden Mangan(II)-Spezies verstanden werden, die zwei unterschiedliche, σ -gebundene Substituenten L und L' tragen

Für die Darstellung der Verbindung wurden zwei verschiedene Reaktionswege benutzt:

- (i) Umsetzung von MnCl_2 mit LiHMDS im Molverhältnis 1:1
 - (ii) Synproportionierung von MnCl_2 und $\text{Mn}(\text{HMDS})_2$
- (i) Bei der Umsetzung von MnCl_2 und LiHMDS im Molverhältnis 1:1 bildete sich ein zähes, in Benzol lösliches, rotbraunes Öl, aus dem mit Pentan als Nebenprodukt $\text{Mn}(\text{HMDS})_2 \cdot 2\text{THF}$ extrahiert werden konnte. Der Rückstand ließ sich nicht durch Destillation bzw. Sublimation im Hochvakuum reinigen. Vielmehr ging bei Temperaturerhöhung zunächst etwa 2/3 Mol THF pro Mol Cl-Mn-HMDS ab. Danach war nur noch ein Teil des Rohprodukts in Benzol löslich, was mit der Bildung einer polymeren Struktur durch die nicht mehr mit THF koordinierten Moleküle erklärt werden kann. Der benzollösliche Anteil wurde mit Pentan extrahiert und der im Pentan unlösliche Rückstand, ein beigefarbenes, amorphes Pulver, das nur langsam mit Sauerstoff reagierte, getrocknet. Eine Analyse⁺⁾ ergab die Summenformel Cl-Mn-HMDS.

Ein Reflexspektrum dieser Substanz wird in ABB. 35a gezeigt.

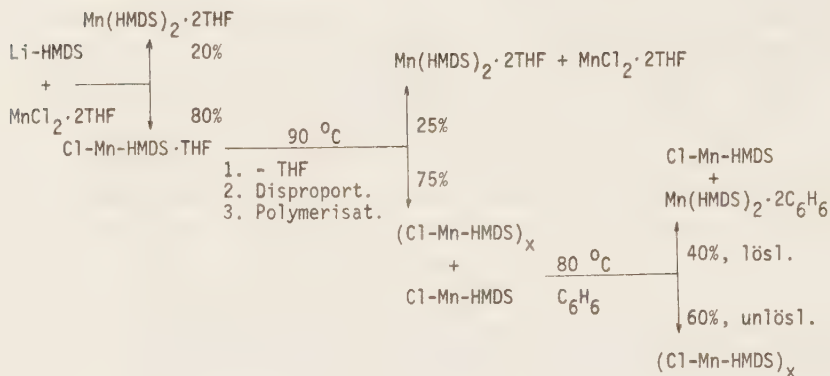
Aus dem Pentan-Extrakt konnte nach Abziehen des Lösungsmittels durch Destillation $\text{Mn}(\text{HMDS})_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$ gewonnen werden.

Bei weiterem Erhitzen des Rohprodukts erfolgte rasche Disproportionierung unter Bildung von MnCl_2 und $\text{Mn}(\text{HMDS})_2$, das durch Extraktion aus der Reaktionsmischung entfernt werden konnte. Bei den folgenden Ansätzen wurde das Cl-Mn-HMDS daher nicht mehr isoliert, sondern nach dem Entfernen von $\text{Mn}(\text{HMDS})_2$ - und gegebenenfalls LiCl - "in situ" weiterverarbeitet.

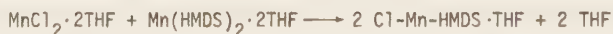
Die Analyse eines solchen, schonend getrockneten Produkts ergab die Zusammensetzung Cl-Mn-HMDS-THF.

⁺⁾ Die Abweichungen der Analysenwerte der Hemi-Verbindungen von den theoretischen Werten sind weitaus größer als bei den Silylamiden und Alkoxiden, da die Substanzen wegen der leicht auftretenden Disproportionierung nur unter milden Bedingungen getrocknet werden konnten, was zu wechselnden Gehalten an koordiniertem THF führt.

Der Reaktionsverlauf läßt sich schematisch folgendermaßen zusammenfassen:



(ii) Während sich bei Temperaturen $> 50^\circ \text{C}$ in THF das Gleichgewicht



zunehmend nach links verschiebt, kann man umgekehrt bei Raumtemperatur das Hemi-Produkt durch Reaktion äquimolarer Mengen Mangan(II)-chlorid und Bis-trimethylsilylamido-mangan(II) gewinnen.

Diese Methode ist besonders dann vorteilhaft, wenn mit der Verbindung keine weiteren oder nur solche Umsetzungen vorgenommen werden, bei denen kein LiCl entsteht, da die Abtrennung des sehr feinteilig anfallenden Alkalihalogenids mit großen Schwierigkeiten verbunden ist.

Das leuchtend gelbe Produkt ist nicht nur gegen Sauerstoff und Hydrolyse, sondern auch gegenüber Wärme und Licht empfindlich. Beim Stehenlassen an Tageslicht färbt es sich nach wenigen Tagen orangerot, unter der UV-Lampe innerhalb weniger Minuten braun. Beim Erwärmen erfolgt Disproportionierung in die Ausgangsverbindungen.

Eine Analyse ergibt die Zusammensetzung Cl-Mn-HMDS·THF.

Ein Reflexspektrum dieser Substanz ist in ABB. 35a angegeben.

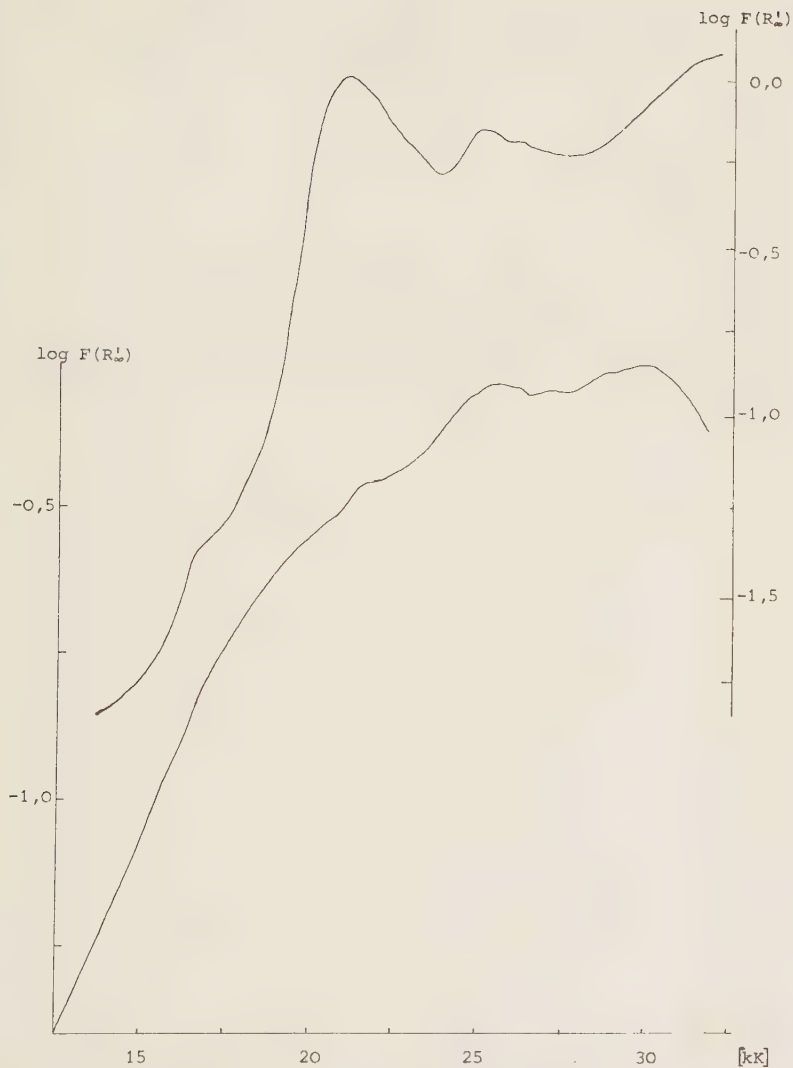


ABB. 35a Reflexspektrum von Cl-Mn-HMDS·THF (obere Kurve)
und von Cl-Mn-HMDS (untere Kurve)

Um die chemische Zusammensetzung des Hemi-Produkts Cl-Mn-HMDS weiter abzusichern, und um die vielfältige synthetische Verwendbarkeit dieser Verbindungsklasse zu demonstrieren, wurden folgende Derivate entweder durch Spaltung der Cl-Mn oder der Mn-N Bindung hergestellt:

- (I) ${}^n\text{C}_4\text{H}_9\text{-Mn-HMDS}\cdot 2\text{THF}$
- (II) ${}^t\text{C}_4\text{H}_9\text{O-Mn-HMDS}$
- (III) ${}^t\text{C}_4\text{H}_9\text{O-Mn-Cl}\cdot 1/2\text{THF}$
- (IV) DTBP-Mn-Cl·THF

Zur Darstellung von (I) und (III) wurde sowohl nach Methode (i) wie auch nach Methode (ii) synthetisiertes Cl-Mn-HMDS·THF verwendet, und es wurden in beiden Fällen identische Verbindungen erhalten, was zeigt, daß sich die beiden Ausgangssubstanzen in ihrer chemischen Zusammensetzung nicht unterscheiden.

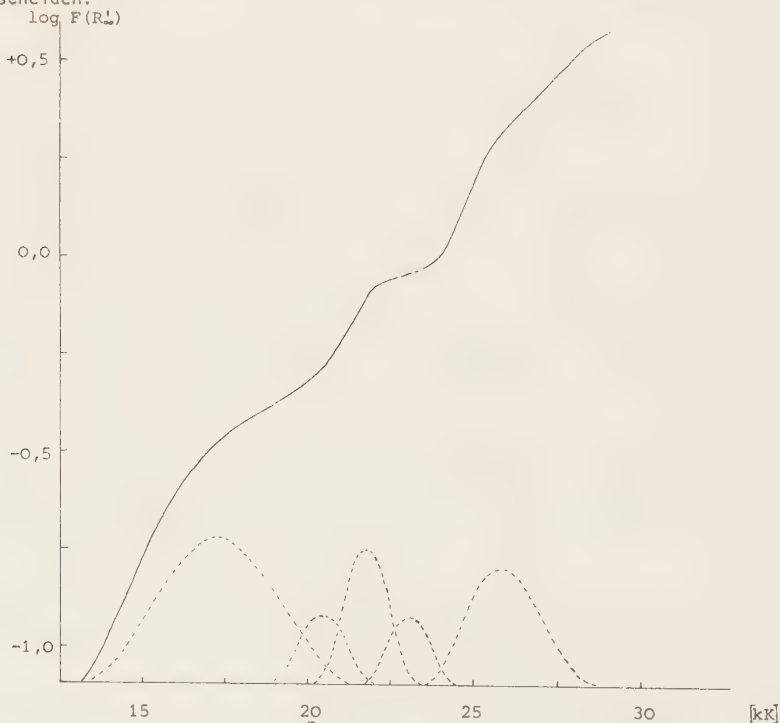


ABB. 35b Reflexspektrum von ${}^n\text{C}_4\text{H}_9\text{-Mn-HMDS}\cdot 2\text{THF}$

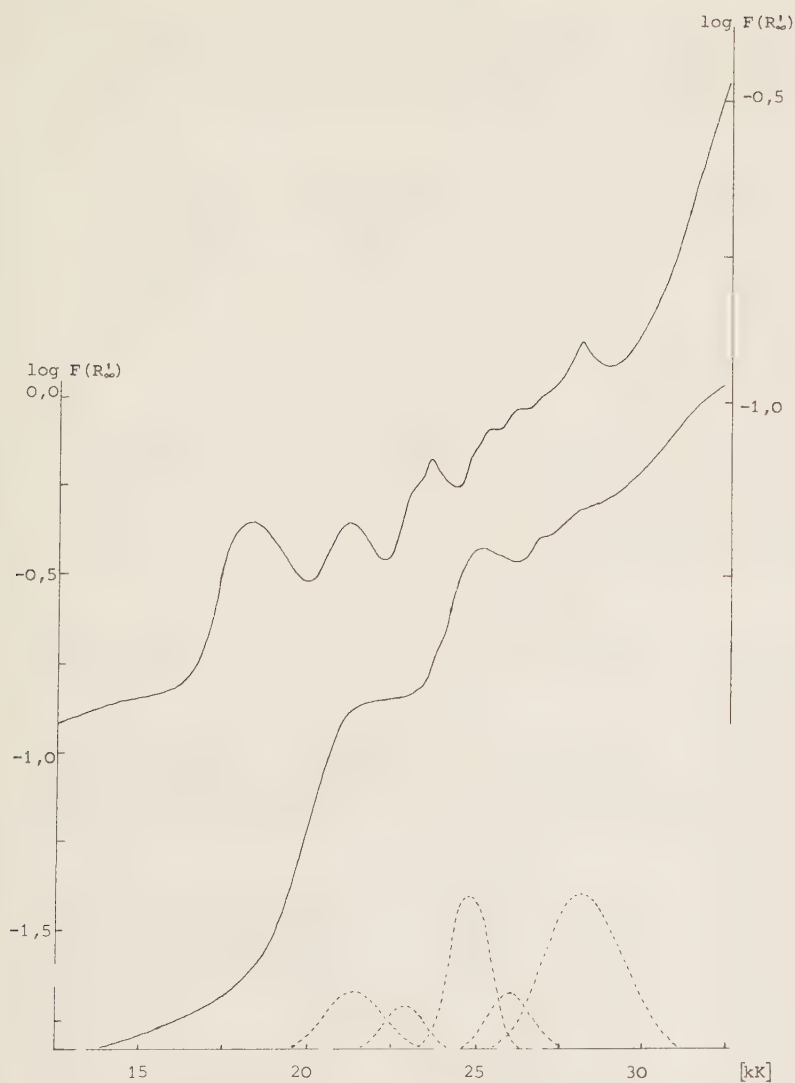
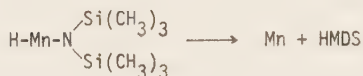
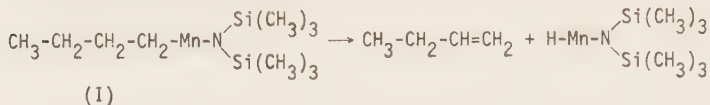


ABB. 35c Reflexspektren von $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{O-Mn-Cl-1/2 THF}$ (obere Kurve)
und von DTBP-Mn-Cl-THF (untere Kurve)

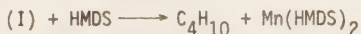
Die Silylamido-Butyl-Verbindung des Mangan(II) ist nur bei Temperaturen $< 0^{\circ}\text{C}$ über längere Zeit beständig. Bei der exothermen Darstellungsreaktion trat gleichzeitig Zersetzung des Produkts unter Bildung von Butan, Buten und metallischem Mangan auf.

Wahrscheinlich wird hier unter α,β -Eliminierung eine Hydrido-Manganverbindung gebildet, die instabil ist und rasch zerfällt:



Tamura und Kochi (108) schlagen einen solchen Reaktionsablauf für verschiedene Dialkyl-mangan -Spezies vor.

Die Bildung von Butan kann auf Reaktion des gebildeten Hexamethyldisilazans mit (I) zurückgeführt werden:



(I) bildet rosafarbene Kristalle und ist extrem sauerstoff- und hydrolyseempfindlich.

Das entsprechende gemischte Silylamid-Alkoxid des Mangan(II) ist thermisch weitaus stabiler, obwohl auch diese Verbindung bei Raumtemperatur langsam in das Di-alkoxid und das Bis-silylamid disproportioniert. Die Sauerstoffempfindlichkeit der rosaroten Kristalle ist deutlich größer als beim reinen Alkoxid.

Dagegen reagieren die Chloro-Alkoxide nur sehr langsam mit Sauerstoff und die Disproportionierung verläuft selbst in siedendem THF oder beim Erhitzen der trockenen Substanz auf 80°C äußerst schleppend.

Das Cl-Mn-DTBP THF erwies sich als lichtempfindlich.

Die Synproportionierungsreaktion (ii) S. 130 läuft nicht nur mit Halogeniden ab: setzt man wasserfreies Mangan(II)nitrat (siehe Kapitel 4.10.) bzw. den THF-Komplex dieser Verbindung ein, so erhält man $\text{NO}_3\text{-Mn-HMDS}\cdot\text{THF}$, eine stark sauerstoff- und lichtempfindliche Substanz!

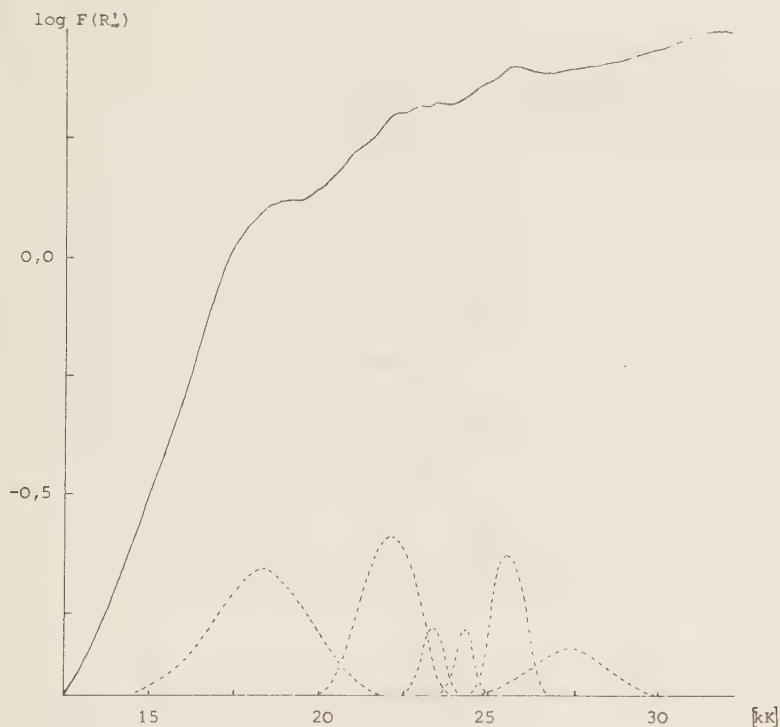


ABB. 35d Reflexspektrum von $t\text{C}_4\text{H}_9\text{O-Mn-HMDS}$

Die Stabilität der Verbindungen MnLL' ist von vielen miteinander wechselwirkenden Faktoren abhängig, zu denen u.a. ihre Struktur (Polymere sind beständiger als Monomere), die Bindungsstärke Mn-L bzw. $\text{Mn-L}'^{+}$ und Unterschiede in der Elektronegativität der Substituenten L und L' zählen, sodaß keine a-priori-Aussage über die Beständigkeit möglich ist. Allerdings ist bei allen Substanzen, die einen Chloro-Liganden tragen, die Empfindlichkeit gegenüber Oxidation, Hydrolyse und Disproportionierung deutlich vermindert.

⁺) das beobachtete Anwachsen der Stabilität in der Reihe $\text{Mn-C} < \text{Mn-N} < \text{Mn-Cl} \approx \text{Mn-O}$ geht der Stärke dieser Bindungen parallel, wie Lappert et al. (142) an Elementen der IV. Nebengruppe des Periodensystems gezeigt haben.

2.2.4.3. Interpretation der Reflexspektren

Im NIR-Bereich traten neben den bereits beschriebenen Ober- und Kombinationsschwingungen (siehe TAB. 18 und 24) keine neuen Banden auf.

Beim $\text{NO}_3\text{-Mn-HMDS}\cdot\text{THF}$ überdeckt eine CT-Bande den gesamten sichtbaren Bereich, sodaß keine $d\rightarrow d$ Übergänge identifiziert werden konnten.

Die Bandenlagen und ihre Termzuordnung sind in TAB. 28 angegeben. Bei den Spektren der in Klammern gesetzten Verbindungen war entweder die Auflösung der Bandenstruktur nicht eindeutig und/oder die dem Termdiagramm entnommenen Energien unterschieden sich stärker als gewöhnlich von den beobachteten Werten, sodaß hier die Grenzen der von unserem Ligandenfeldtheoretischen Ansatz gedeckten Interpretationsmöglichkeiten erreicht sind.

Wahrscheinlich weisen die Hemi-Verbindungen wegen der Anwesenheit zweier unterschiedlicher Substituenten eine kompliziertere Struktur auf als die Substanzen MnL_2 . Weiterhin erzeugen die Liganden aufgrund individueller Unterschiede in Ladung, Radius und Bindungsart Felder unterschiedlicher, niedriger Symmetrie, die mit dem hier verwendeten Termdiagramm nicht erfaßt werden.

Nach den Δ -Werten würde man dem Cl-Mn-HMDS , dem ${}^n\text{C}_4\text{H}_9\text{-Mn-HMDS}\cdot 2\text{THF}$ und dem ${}^t\text{C}_4\text{H}_9\text{O-Mn-HMDS}\cdot 1/2\text{THF}$ eine oktaedrische, dem $\text{DTBP-Mn-Cl}\cdot\text{THF}$ dagegen eine tetraedrische Struktur zuordnen. Aus den oben schon erwähnten Gründen sind diese Strukturhinweise natürlich unsicherer als in den bisher behandelten Fällen.

Zahl, Lage und Intensität der Banden ließ sich in keinem Fall durch Superposition von Spektren der Disproportionierungsprodukte simulieren. Dies ist, neben der Darstellung verschiedener Derivate, ein weiterer Beweis dafür, daß mit den Hemi-Verbindungen tatsächlich eine neue Substanzklasse vorliegt und nicht nur ein Gemisch bereits bekannter Verbindungen.

TABELLE 28
Sandenlagen der Hemi-Verbindungen

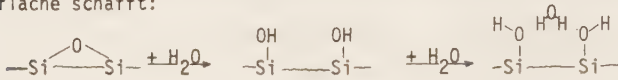
Probe	${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_1({}^4G)$	${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_2({}^4G)$	Zuordnung ${}^6A_1 \rightarrow {}^4E, {}^4A_1({}^6G)$	${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_2({}^4D)$	${}^6A_1 \rightarrow {}^4E({}^4D)$	${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_1({}^4P)$	Δ [cm ⁻¹]					
(76	17,1	17,7	20,95	20,1	22,65	22,7	24,9	24,6	26,0	--	7170)	
77	18,35	18,4	21,2	21,3	25,4	25,45	27,0	27,0	28,5	28,6	30,3	8860
78	17,3	17,7	20,45	20,0	21,85	22,0	23,15	24,6	25,85	26,0	--	6860
(79	18,6	19,4	22,1	21,1	23,35	23,2	24,35	24,45	25,6	25,4	27,5	5800)
80	18,3	18,7	20,95	20,7	23,0	23,2	25,2	24,8	26,15	26,0	27,9	6260
					23,65							
81	21,4	21,6	22,9	23,0	24,8	24,8	26,05	25,7	26,6	26,6	28,25	4360

Probe 76: Cl-Mn-HMDS·THF; Probe 77: Cl-Mn-HMDS; Probe 78: nC_4H_9 -Mn-HMDS·2THF; Probe 79: tC_4H_9 O-Mn-HMDS
 Probe 80: tC_4H_9 O-Mn-Cl-1/2THF; Probe 81: DTBP-Mn-Cl·THF

2.3. Dotierung aus nichtwässrigen Lösungen

2.3.1. Allgemeiner Teil

Einer der Gründe, die Dotierungen aus wässriger Lösung so unübersichtlich machen, ist die Reaktion von Lösungsmittelmolekülen mit dem Träger, die zusätzliche Koordinationspartner für das Übergangsmetallion an der Oberfläche schafft:



Außer in den Fällen, in denen das Silicagel extrem hoch erhitzt wurde ($T \geq 800^\circ\text{C}$), was die Oberfläche hydrophob macht, liegt der Träger in wässriger Suspension weitgehend hydroxyliert vor. Damit hat man sich aber die Möglichkeit genommen, die Eigenschaften eines der Reaktionspartner bei der Bildung der Oberflächenverbindung gezielt zu variieren und schließlich zu optimieren,

Wie eine DTG-Aufnahme (ABB. 36) zeigt, sind die Silanolgruppen an der Trägersoberfläche energetisch nicht gleichwertig.

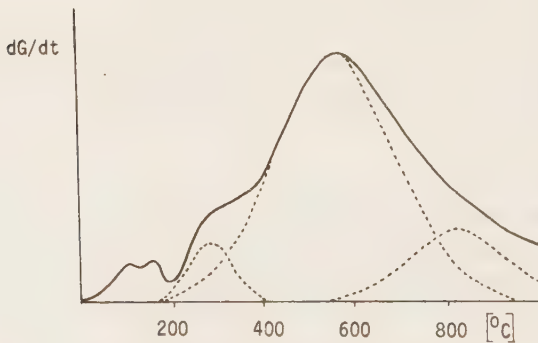


ABB. 36 DTG-Spektrum von Silicagel Merck 7733

Die Peaks bei 380 °C bzw. 580 °C können unterschiedlichen Strukturen an der Oberfläche, nämlich geminal-vicinalen und singulär-vicinalen^{+) OH-}gruppen zugeordnet werden (143). Der Peak bei 150 °C entspricht der Abgabe von physisorbiertem Wasser.

Bei der wäßrigen Dotierung mit Chromsäure können alle vicinalen OH-Spezies unter Bildung der Oberflächenverbindung reagieren (144). Es darf aber als wahrscheinlich angenommen werden, daß sich die späteren Reaktionsprodukte in ihren Eigenschaften, z.B. der koordinativen Sättigung, unterscheiden.

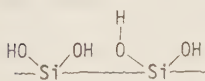
Mittels geeigneter Vorbehandlung lassen sich Silicagele herstellen, die bevorzugt eine OH-Spezies enthalten, die dann unter nichtwäßrigen Bedingungen mit einer metallorganischen Komponente spezifisch zur Umsetzung gebracht werden kann.

Bei einem solchen Vorgehen ist, im Idealfall, der Oberflächenverbindung eine einzige Struktur zuzuordnen.

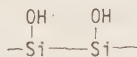
Ein weiterer Vorteil besteht darin, daß mit den in dieser Arbeit beschriebenen Silylamiden $Mn(HMDS)_2 \cdot nTHF$ mit $n=0,1,2$ Verbindungen für die Dotierung zur Verfügung stehen, die in Pentan als Lösungsmittel eine unterschiedlich starke koordinative Sättigung aufweisen. Falls diese Unterschiede in der Oberflächenspezies erhalten bleiben, kann der Einfluß zusätzlicher koordinierender Liganden direkt studiert werden.

Schließlich besteht noch die Möglichkeit, durch die Herstellung von Spezies $\equiv Si-O-Mn-L$, die nur über eine Bindung mit der Oberfläche verknüpft sind (siehe S. 128) die Elektronendichte des Mangan(II)-Zentrums durch Variation des Substituenten L von Cl^- über $-OR$ bis $-N(SiR_3)_2$ zu beeinflussen.

^{+) diese Strukturen lassen sich schematisch folgendermaßen skizzieren:}



geminal-vicinal



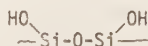
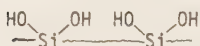
singulär-vicinal

2.3.2. Vorbehandlung des Silicagels

Durch thermische Behandlung wurden die folgenden Trägertypen hergestellt, die sich in Art und Konzentration der an der Oberfläche vorhandenen Silanolgruppen unterscheiden:

T1 physisorbiertes Wasser durch fünfstündiges Erhitzen auf 200 °C entfernt; 4,4 OH/100 Å²

T2 Kondensation der geminal-vicinalen OH-Gruppen beim Aufheizen auf 400 °C; 3,8 OH/100 Å²



T3 stark verminderte Zahl von OH-Gruppen (2,4/100 Å²) durch Erhitzen des Gels auf 600 °C; Kondensation der singulär-vicinalen Hydroxyle

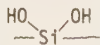
T4 sämtliche OH-Gruppen mit Ausnahme der geminal- und singulär-isolierten Spezies⁺⁾ sowie der "bulk"-Hydroxyle durch Erhitzen auf 800 °C abgespalten; 1,5 OH/100 Å²

2.3.3. Dotierung mit Mn(NO₃)₂·3THF

Wie bereits in Kapitel 2.1.8. beschrieben, erfolgt die Dotierung mit Mangan(II)nitrat aus wäßriger Lösung letztlich durch die Verbindungen Mn(H₂O)₆²⁺ und MnO₂. Um den Einfluß des Hexaquokomplexes auszuschalten, wurde zunächst versucht, mit wasserfreiem, kovalentem (145) Mangan-nitrat in nichtkoordinierenden Lösungsmitteln zu arbeiten.

Leider erwies sich die Verbindung in Pentan, Cyclohexan und Benzol als unlöslich. Mit den Donor-Solventien Tetrahydrofuran und Acetonitril bildeten sich die sechsfach koordinierten Produkte Mn(NO₃)₂·4L, die aller-

^{+) als geminal- bzw. singulär-isoliert werden folgende Strukturen bezeichnet:}



geminal-isoliert



singulär-isoliert

dings bereits bei 30 °C, 10^{-3} Torr ein Lösungsmittelmolekül abgeben, das wahrscheinlich in der zweiten Koordinationssphäre schwach gebunden ist.

Wie ein qualitativer Versuch zeigte, ist die elektrische Leitfähigkeit einer Lösung von $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{THF}$ in THF sehr gering, sodaß eine elektrolitische Dissoziation der Molekel nur in vernachlässigbarem Umfang stattgefunden haben kann.

Das Reaktionsverhalten bei der Dotierung eines Trägers vom Typ T1 mit einer solchen Lösung und bei der anschließenden Temperaturbehandlung zeigt charakteristische Unterschiede zum Verhalten eines wäßrig dotierten Kontakts:

1. die Physisorption von $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{THF}$ an der Oberfläche des Silicagels ist weitaus schwächer als beim $\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$. Mit der gleichen Metallkonzentration erreicht man aus Wasser eine 2,9%ige, aus THF dagegen nur eine 1,2%ige Dotierung.
2. kinetische Untersuchungen über den Ligandenaustausch in THF-Komplexen gibt es m.W. bis heute nicht. Es erscheint aber plausibel, daß ein nukleophiler Angriff von $\equiv\text{Si}-\text{OH}$ auf die $\text{Mn}-\text{THF}$ -Gruppe aus sterischen und elektronischen (THF ist ein starker Donor) Gründen in weit- aus wenigeren Fällen zur Verdrängung des Liganden führt als beim $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Mn}$.
3. eine "Austauschreaktion" wie beim $\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{NO}_3)_2$ beschrieben (siehe S. 83) kann beim $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{THF}$ wegen des überwiegend kovalenten Charakters der $\text{Mn}-\text{NO}_3$ Bindung ebenfalls nicht auftreten
4. eine protolytische Spaltung der $\text{Mn}-\text{NO}_3$ Bindung durch den aciden Wasserstoff der Silanolgruppen kann ausgeschlossen werden, da eine solche Reaktion noch nicht einmal unter den Bedingungen der Kjeldahl-Destillation (siehe Kapitel 4.12.4.) auftritt.

Aus 2., 3. und 4. folgt, daß als dotierende Spezies ausschließlich Mangandioxid in Frage kommt.

Das dotierte Gel wurde verschiedenen Temperaturbehandlungen unterworfen (siehe TAB. 29).

TABELLE 29

Temperaturbehandlung von $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{THF}$ -dotierten Proben

Probe	Aktivierung	Reduktion	O_2 -Adsorption $\left[\frac{\text{mg O}_2}{\text{g Mn}^2} \right]$
82	200/ O_2 /30	300/ CO /30	31,4
83	200/ Ar /30	350/ CO /30	17
84	---	350/ CO /30	19
85	300/ O_2 /30	500/ CO /30	25,5
86	700/ O_2 /30	500/ CO /30	12

Mangan-Gehalt: 1,23 Gew%

Wie im wäßrigen System wird das Mangan(II) ab etwa 70 °C durch das Nitrat-Anion zu Mangan(IV) oxidiert. Bei der gleichen Temperatur beginnt die - massenspektroskopisch nachweisbare - Abspaltung von THF, sodaß angenommen werden kann, daß der Ligand erst durch Bildung einer Pyrolusit-Phase aus seinen Koordinationsstellen verdrängt wird.

Durch eine Reduktion "in situ" (Probe 84, TAB. 29) sollte versucht werden, die Oxidation des Mangan(II) durch Nitrat zu verhindern, sodaß der Gesamtvorgang ausschließlich als Verminderung der Zahl der Koordinationspartner des Metallzentrums hätte formuliert werden können. Wegen der geringen Reaktivität des Kohlenmonoxids bei 70 °C trat aber auch in diesem Fall der normale Oxidations/Reduktions-Zyklus auf.

Die Werte der Sauerstoffadsorption in TAB. 29 zeigen einen ähnlichen Gang wie bei den wäßrig dotierten Kontakten (vgl. ABB. 6 und 8), allerdings ist der Rückgang der O_2 -Aufnahme mit wachsender Aktivierungstemperatur nicht so stark.

Die, verglichen mit einem "optimierten", wäßrig dotierten Kontakt geringere Sauerstoffaufnahme von Probe 82 kann auf den größeren Anteil an oxidischer Phase zurückgeführt werden. Diese wird sowohl durch die polymere Struktur

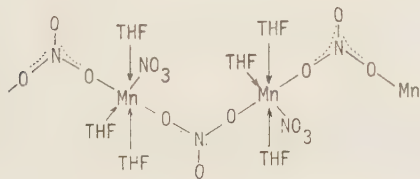
der dotierenden Substanz⁺⁾ als auch durch die Art, in der sie an der Silicagel-Oberfläche adsorbiert wird, begünstigt. Während das Mn^{2+} -Ion bei wäßriger Dotierung in der Ebene der Silanolgruppen liegt, wo es gegen Wechselwirkungen mit benachbarten Metallatomen geschützt ist, bleibt dieser Reaktionsweg dem $Mn(NO_3)_2 \cdot 3THF$ wegen seiner erheblich größeren räumlichen Ausdehnung verschlossen. Es bleibt auf der Oberfläche als Polymer adsorbiert und bildet bei der anschließenden Oxidation eine MnO_2 -Phase.

Die Reflexspektren der ABB. 37b weisen im NIR-Bereich Banden auf, die sowohl auf O-H wie auf C-H Kombinations- und Oberschwingungen zurückgeführt werden können (siehe TAB. 11 und 18), während in ABB. 37c nur noch die O-H Absorptionen auftreten, was auf die vollständige Entfernung des Tetrahydrofurans hindeutet.

Die VIS/UV-Spektren der ABB. 37a und 37b sind in der Bandenlage - nicht in den Intensitäten - sehr ähnlich. Die Übereinstimmung in den B, C und Δ -Werten zeigt, daß die Mikrosymmetrie des $Mn(NO_3)_2 \cdot 3THF$ durch die Adsorption an der Trägeroberfläche nicht wesentlich gestört wird. Allerdings weicht diese Symmetrie in sich schon von der des regulären Oktaeders ab; die nur mäßige Übereinstimmung zwischen experimentellen Bandenlagen und Termdiagrammwerten ist ein Indiz dafür.

Als Gründe für die Verzerrung können Unterschiede im individuellen Charakter der Liganden Nitrat und THF (Abstände zum Zentralion, Ladung bzw. Dipolmoment) und in der Art der Metall-Ligand Bindung genannt werden, wobei der Bindung $Mn-ONO_2$ ein überwiegend kovalenter Charakter ($\beta = 0,48$) zugeschrieben werden muß.

^{+) wahrscheinlich fungiert Nitrat als zweizähniger Brückenligand:}



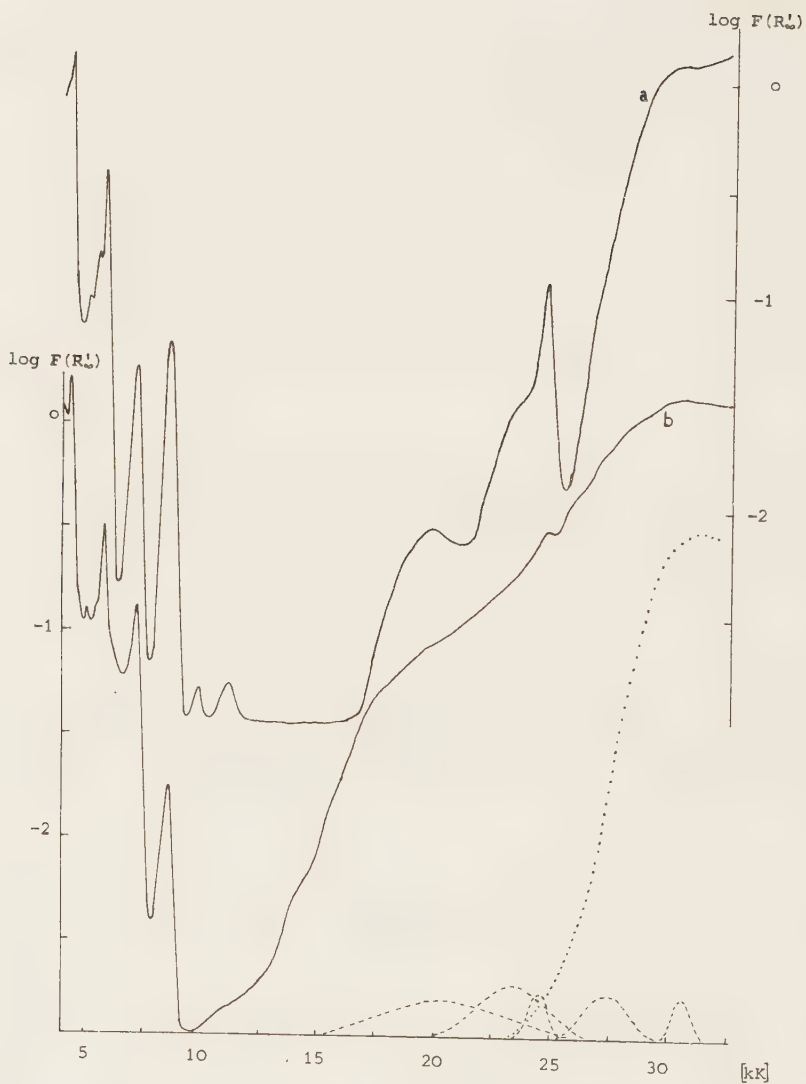


ABB. 37a Reflexspektrum von $Mn(NO_3)_2 \cdot 3THF$

37b Reflexspektrum von $Mn(NO_3)_2 \cdot 3THF$ auf Silicagel, 25 °C, 10^{-3} Torr

TABELLE 30

Bandenlagen von $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{THF}$ -dotierten Proben

Probe	Zuordnung											
	$6A_1 \rightarrow 4T_1(^4G)$	$6A_1 \rightarrow 4T_2(^4G)$	$6A_1 \rightarrow 4E, A_1(^4G)$	$6A_1 \rightarrow 4T_2(^4D)$	$6A_1 \rightarrow 4E(^4D)$	$6A_1 \rightarrow 4T_1(^4P)$						
87	19,75	20,7	23,75	22,6	24,75	24,5	--	27,4	27,2	29,75	31,0	
88	20,55	21,1	23,4	22,6	24,55	24,6	--	27,4	27,4	30,65	30,7	
85	16,25	16,8	20,8	20,2	23,65	23,8	25,9	26,4	28,1	28,3	31,1	34,0

TABELLE 31

Ligandenfeldparameter von $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{THF}$ -dotierten Proben

Probe	B $[\text{cm}^{-1}]$	C $[\text{cm}^{-1}]$	Δ $[\text{cm}^{-1}]$
87	380	4190	5400
88	407	4100	5300
85	635	3460	9520

Probe 87: $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{THF}$

Probe 88: $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{THF}$ auf Silicagel, 25 °C, 10^{-3} -torr

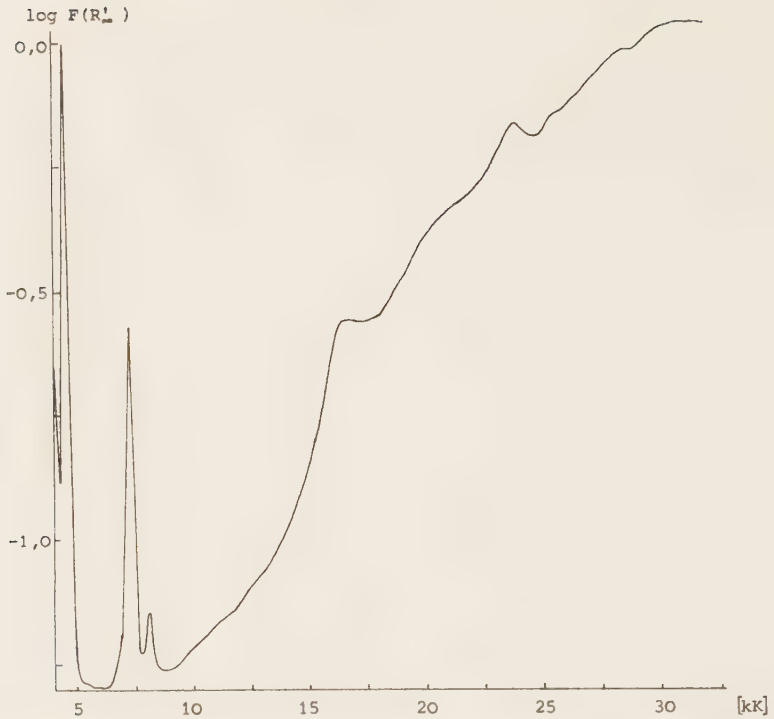


ABB. 37c Reflexspektrum von $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{THF}$ auf Silicagel, Probe 85

Dagegen stimmen die B- und Δ -Werte von Probe 85 (siehe TAB. 31) gut mit denen des optimierten, $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dotierten Produkts 40 (vgl. Tab. 15) überein, was die Interpretation einer im wesentlichen gleichen Oberflächenstruktur in beiden Systemen unterstützt.

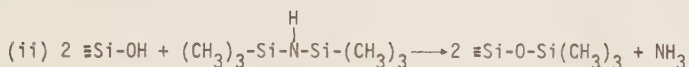
2.3.4. Dotierung mit $\text{Mn}(\text{HMDS})_2$ und $\text{Mn}(\text{HMDS})_2 \cdot 2\text{THF}$

2.3.4.1. Reaktion des Metallamids mit den Silanolgruppen des Trägers

Wie bereits weiter oben erwähnt wurde, läßt sich die Mangan-Stickstoff-Bindung im $\text{Mn}(\text{HMDS})_2$ durch den aciden Wasserstoff der Oberflächen-Silanolgruppen des Trägers spalten:



Das freie Hexamethyldisilazan reagiert wiederum mit benachbarten Silanolgruppen (146):



sodaß bei der Bildung der Oberflächenstruktur $-\text{Si}-\text{O}-\text{Mn}-\text{O}-\text{Si}-$ insgesamt sechs OH-Gruppen "verbraucht" werden.

Geht man davon aus, daß - hauptsächlich aus sterischen Gründen - nicht alle sondern nur etwa 3/4 der vorhandenen Hydroxylgruppen an den Reaktionen (i) und (ii) teilnehmen können, lassen sich für die einzelnen Silicagel-Typen maximale Metallkonzentrationen berechnen (siehe TAB. 32).

TABELLE 32

Maximale Mangan-Konzentration bei der Dotierung mit $\text{Mn}(\text{HMDS})_2$

Silicagel	OH-Gruppen/100 Å ²	Maximale Mn-Konzentration [%]
T1	4,5	2,75
T2	3,8	2,35
T3	2,4	1,5
T4	1,5	1,0

Die entsprechenden Mengen Metallamid wurden in Pentan ($\text{Mn}(\text{HMDS})_2$ und $\text{Mn}(\text{HMDS})_2 \cdot 2\text{THF}$) bzw. THF ($\text{Mn}(\text{HMDS})_2 \cdot 2\text{THF}$) gelöst und mit einer Aufschlämmung des Kieselgels in dem verwendeten Lösungsmittel versetzt.

Die Geschwindigkeit der Umsetzung mit den Trägern konnte an Hand der Entfärbung der rosa ($\text{Mn}(\text{HMDS})_2$ in Pentan) bzw. gelb ($\text{Mn}(\text{HMDS})_2 \cdot 2\text{THF}$ in Pentan und THF) gefärbten Lösungen verfolgt werden und nahm in der Reihenfolge



bzw.

$$T1 > T2 > T3 > T4 \quad \text{ab.}$$

Nach dem Abziehen des Lösungsmittels wurden die Proben verschiedenen thermischen Behandlungen unterworfen (siehe TAB. 33 und 34). Die dabei abgepumpten Gase wurden aufgefangen und mit einer GC/MS-Kombination analysiert. Als Hauptbestandteile konnten Ammoniak und gegebenenfalls THF sowie in geringer Menge HMDS identifiziert werden.

Der Grad der Bildung der Oberflächenverbindung konnte mit Hilfe einer Bestimmung des Stickstoffgehalts der Proben berechnet werden, nachdem durch Messungen der Blindwerte sichergestellt war, daß unter den verwendeten Bedingungen weder HMDS noch Ammoniak an der "nackten" Silicagel-Oberfläche bzw. an einem Mangan-Zentrum adsorbiert wurden.

Die erhaltenen Werte machen deutlich, daß die Reaktion des Metallamids mit den Silanolgruppen in mehreren Stufen und in unterschiedlichem Umfang verläuft.

Bei der THF-kordinierten Spezies bildet sich bei 80 °C im Hochvakuum die Oberflächenstruktur $\equiv\text{Si-O-Mn-HMDS}(\text{A})^+$, die bei Temperaturerhöhung auf 220 - 240 °C im Argon-Strom quantitativ in die Verbindung $\equiv\text{Si-O-Mn-O-Si}\equiv(\text{B})$ übergeht, was mit einer starken Verminderung der Sauerstoffaufnahme verbunden ist (siehe unten, ABB. 38).

⁺) ein Umsatz von 50% (siehe TAB. 34) läßt sich zwar auch durch zufällig gleiche Anteile von nicht umgesetztem $\text{Mn}(\text{HMDS})_2$ und Struktur (B) interpretieren; diese Möglichkeit erscheint aber aus statistischen Gründen weniger wahrscheinlich.

TABELLE 33
Dotierung mit $\text{Mn}(\text{HMDS})_2$ aus Pentan

Probe	Silicagel	Behandlung	Mn [%]	Analyse N [%]	Umsatz [%] +)	O_2 -Adsorption 1 min	O_2 -Adsorption 20 h	$[\text{mgO}_2/\text{gMn}]$
89	T1	I	1,10	0,42	25	149	232	
90	T1	II	1,10	0,14	75	63	93	
91	T2	I	2,33	0,85	29	174	282	
92	T2	II	2,33	0,31	74	88	138	
93	T3	I	1,20	0,40	35	274	352	
94	T3	II	1,20	0,24	61	153	202	
95	T4	I	0,84	0,38	12	217	294	
96	T4	II	0,84	0,16	63	133	158	

+) unter Umsatz soll hier verstanden werden, wieviel % der Mn-N -Bindung unter den beschriebenen Bedingungen gespalten wurde.

Behandlung I: 80 °C, 10^{-3} torr, 1h; Behandlung II: 220 °C, Ar-Strom, 1h

TABELLE 34
Dotierung mit $\text{Mn}(\text{HMDS})_2 \cdot 2\text{THF}$

Probe	Silicagel	Lösungsmittel	Behandlung	Mn [%]	Analyse N [%]	Umsatz [%]	O_2 -Adsorption 1 min	O_2 -Adsorption 20 h
97	T1	Pentan	I	1,7	0,41	53	124	200
98	T1	Pentan	II	1,2	0,09	85	55	86
99	T1	THF	I	0,97	0,20	60	107	151
100	T1	THF	II	0,97	0,04	92	53	67
101	T2	THF	I	1,36	0,27	61	138	206
102	T2	THF	II	1,36	0,07	90	78	112
103	T3	THF	I	1,37	0,41	41	184	236
104	T3	THF	II	1,37	0,05	93	99	121
105	T4	Pentan	I	0,81	0,26	37	213	328
106	T4	Pentan	II	0,81	0,07	83	108	172

Dagegen reagiert $\text{Mn}(\text{HMDS})_2$ aus Pentan in weitaus geringerem Umfang mit den Silanolgruppen, sodaß selbst auf einem Träger mit großem Überangebot an $\equiv\text{Si}-\text{OH}$ (z.B. T1) nach Behandlung I noch etwa die Hälfte des eingesetzten Metallamids als solches vorliegt. Erhitzen auf 220°C im Ar-Strom läßt die Oberflächenstrukturen (A) und (B) (siehe S. 148) im Verhältnis 1:1 entstehen.

Die Oxidationsstufe des Mangans bleibt in allen untersuchten Fällen bei der Bildung der Oberflächenverbindung erhalten.

2.3.4.2: Reaktion der Oberflächenverbindungen mit Sauerstoff

Alle in den TAB. 33 und 34 aufgeführten Produkte sind extrem oxidationsempfindlich und setzen sich mit Sauerstoff unter starker Erwärmung und Dunkelbraun- bis Schwarzfärbung um.

Gegenüber dem Verhalten der wäßrig dotierten Kontakte gibt es jedoch signifikante Unterschiede:

1. wie ein Vergleich von ABB. 38 mit ABB. 10 zeigt, ist der Spontananteil der Sauerstoffadsorption bei Proben, die der Behandlung I unterworfen wurden, um den Faktor 2 bis 5 größer als im wäßrigen System. Die auf 220°C erhitzten Kontakte sind merklich unempfindlicher und binden etwa ebensoviel O_2 wie die wäßrig dotierten.
2. die spontan adsorbierte und die in der langsamen ($1\text{ min} < t \leq 20\text{ h}$) Weiteroxidation aufgenommene Sauerstoffmenge sind im wäßrigen System etwa gleich groß, während ihr Verhältnis beim $\text{Mn}(\text{HMDS})_2/\text{SiO}_2$ zwischen 2:1 und 3:1 liegt.
3. die Oxidation der bei 80°C behandelten Kontakte verläuft bis zum Mangan(IV); in einigen Fällen wird diese Stufe sogar überschritten.
4. etwa ein Drittel des an Zentren mit Struktur (B) adsorbierten Sauerstoffs ist reversibel gebunden und läßt sich durch Erhitzen auf 100°C im Hochvakuum wieder entfernen.
5. die Oberflächenstruktur (A) erleidet bei der Zugabe von Sauerstoff in geringem Umfang (15 - 20%) oxidativen bzw. thermischen Abbau der Mn-N Bindung (die gravimetrischen Werte der O_2 -Adsorption in TAB. 33 und 34 wurden entsprechend korrigiert).

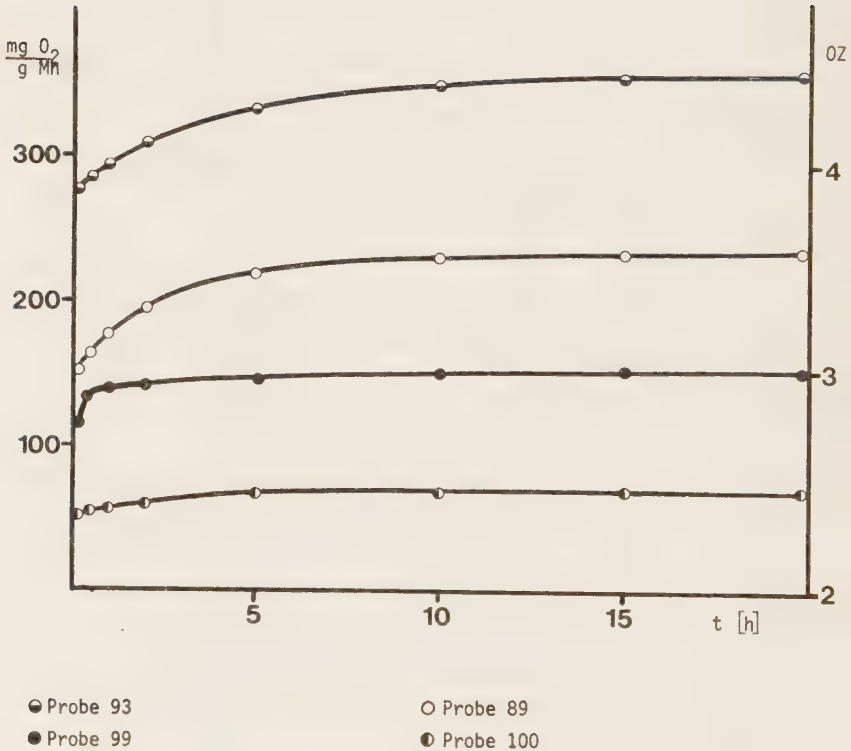


ABB. 38 Sauerstoffaufnahme von $\text{Mn}(\text{HMDS})_2$ -dotierten Proben

Der Sauerstoffpartialdruck im Gasraum über Probe 93 wurde nach dem auf S. 40 beschriebenen Verfahren zu $10^{-16,7}$ atm bestimmt.

Beim Aufheizen der Proben auf 220°C im Argon-Strom trat Entfärbung bereits oxidierter Partikel ein. Wahrscheinlich wirkt in diesem Temperaturbereich das austretende Ammoniak als Reduktionsmittel. Es kann allerdings nicht ausgeschlossen werden, daß auch hier eine reversible Bindung des Sauerstoffs an das Metall vorliegt.

2.3.4.3. Umsetzungen an der Oberflächenverbindung $\equiv\text{Si-O-Mn-HMDS}$

Die Mangan-Stickstoff-Bindung dieser Struktur kann sowohl hydrolytisch als auch alkoholytisch gespalten werden. Unter milden Bedingungen (mit Alkohol bzw. Wasser gesättigtes Argon bei Raumtemperatur) ist die Umsetzung allerdings nicht vollständig, da das Reaktionszentrum durch benachbarte Trimethylsilylgruppen abgeschirmt wird⁺⁾ . Erst beim Kochen in Wasser bzw. Methanol erhält man quantitativ die Oberflächenstrukturen $\equiv\text{Si-O-Mn-OH}$ und $\equiv\text{Si-O-Mn-OCH}_3$.

Im sichtbaren Spektralbereich äußert sich die Bildung der neuen Verbindungen in einer signifikanten Erhöhung der Ligandenfeldstärke (beim $\equiv\text{Si-O-Mn-OH}$ von 5850 cm^{-1} auf 6360 cm^{-1} ; beim $\equiv\text{Si-O-Mn-O-CH}_3$ von 6210 cm^{-1} auf 6670 cm^{-1}), was die Feststellung von S. 104 unterstützt, daß das HMDS eine für einen über Stickstoff koordinierten Liganden ungewöhnlich geringe Feldstärke besitzt.

Die Sauerstoffkapazität der Proben ändert sich mit dem Austausch drastisch: der Ersatz des schwachen Donor-Liganden -HMDS durch die vergleichsweise stärker elektronenanziehenden Substituenten -OH und -OCH₃ läßt die O₂-Adsorption auf etwa die Hälfte des ursprünglichen Wertes absinken. Da die sterischen Faktoren in diesem Fall die "Koordination" von Sauerstoff an den neugebildeten Oberflächenverbindungen eindeutig begünstigen sollten, kann der Effekt im wesentlichen auf elektronische Einflüsse zurückgeführt werden, wobei eine Erhöhung der Elektronendichte am Metallzentrum die Oxidation begünstigt und umgekehrt.

Wie Vorversuche gezeigt haben, ist der Ligandenaustausch an der Oberflächenverbindung $\equiv\text{Si-O-Mn-HMDS}$ nicht auf -OH und -OR beschränkt. Ausführliche Experimente konnten zwar im Rahmen dieser Arbeit nicht mehr durchgeführt werden, es erscheint aber möglich, auf diesem Wege mittels extrem starker Liganden eine low-spin d⁵-Spezies an der Oberfläche zu schaffen.

⁺⁾ in der Chromatographie wird HMDS z.B. dazu benutzt, Silicagel-Oberflächen hydrophob zu machen

2.3.4.4. Interpretation der Spektren und Entwicklung eines Modells der Oberflächenverbindung

Im NIR-Bereich traten außer den bereits beschriebenen (siehe TAB. 11 und 18) C-H und O-H Ober- und Kombinationsschwingungen keine neuen Banden auf.

Die Interpretation der d→d -Übergänge (eine Auswahl charakteristischer Spektren wird in ABB. 39 gezeigt) wird durch zwei Faktoren erschwert:

1. liegen in vielen der betrachteten Proben nicht eine sondern mehrere Oberflächenspezies in vergleichbaren Mengen vor. Die gegenüber den Spektren der reinen metallorganischen Verbindungen deutlich vergrößerten Halbwertsbreiten der Banden bzw. das Auftreten mehrerer, dicht beieinanderliegender Banden, insbesondere im Fall des ${}^6A_1 \rightarrow {}^4A_1, {}^4E({}^4G)$ -Übergangs, lassen sich darauf zurückführen, daß die Lichtabsorption an mehreren d⁵-Systemen in ähnlichen Ligandenfeldern stattfindet.
2. die strukturellen Veränderungen in der Umgebung des Metallzentrums sind oftmals so gering, daß ihre Auswirkungen auf die Bandenlage - und damit auf die Werte von B und Δ - innerhalb der Fehlergrenzen (≈±3%) unserer Spektrenauflösung liegen.

Hinzu kommt, daß - wie im wäßrigen System - diese verschiedenen Oberflächenspezies Wechselwirkungen unbekannter Intensität mit umgebenden Silanol- und u.U. auch Siloxan-Gruppen betätigen.

Es soll daher nur versucht werden, Reaktionsschemata für die einzelnen Oberflächenverbindungen zu entwickeln und zu überprüfen, ob die auftretenden Veränderungen in der Koordinationssphäre des Mangans mit den beobachteten Bandenverschiebungen (qualitativ) in Einklang stehen. Es muß aber noch einmal betont werden, daß damit kein Beweis für eine bestimmte Oberflächenstruktur erbracht ist.

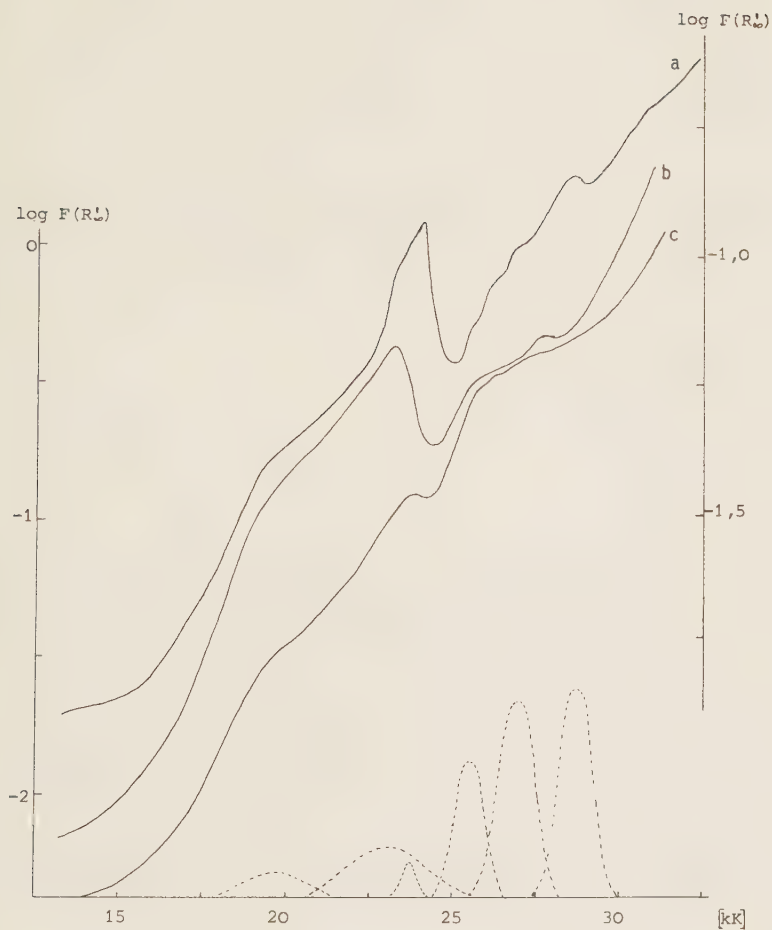


ABB. 39 Reflexspektren von $\text{Mn}(\text{HMDS})_2$ -dotierten Silicagelen

39a: Probe 90 } rechte Skala

39b: Probe 93 }

39c: Probe 103, linke Skala

Die Spektrenauflösung gehört zu Probe 103

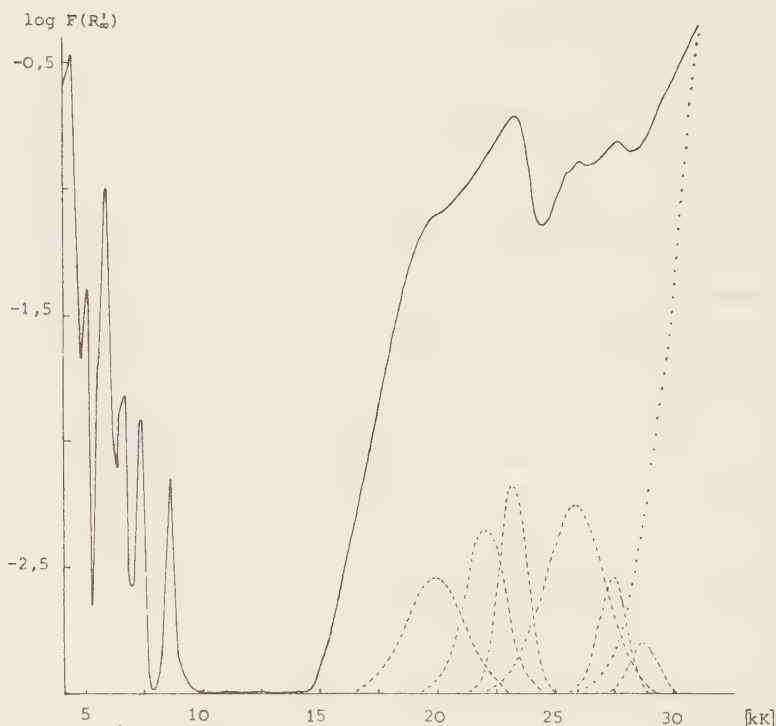


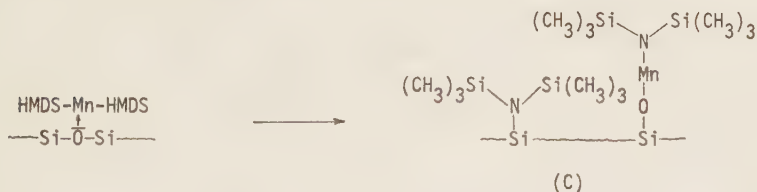
ABB. 39d Reflexspektrum von Probe 101

Der erste Schritt bei der Bildung der Oberflächenverbindung besteht - wie im wäßrigen System - in der Physisorption der dotierenden Komponente an Silanol- und Siloxangruppen des Trägers. Dabei reagieren die beiden Spezies $Mn(HMDS)_2$ bzw. $Mn(HMDS)_2 \cdot 2THF$ jedoch unterschiedlich:

Das Kristallgitter des im festen Zustand sechsfach mit Stickstoff koordinierten $Mn(HMDS)_2$ wird beim Lösen in Pentan zerstört, sodaß monomere bzw. oligomere Einheiten mit Koordinationslücken bzw. locker gebundenen Koordinationspartnern entstehen, die durch nukleophile Zentren an der Oberfläche ($\equiv Si-O-H$ und $\equiv Si-O-Si \equiv$) abgesättigt bzw. verdrängt werden können. Adsorption findet in diesem Fall also schnell und quantitativ statt.

Das tetraedrische, monomere $\text{Mn}(\text{HMDS})_2 \cdot 2\text{THF}$ weist dagegen keine koordinativen Lücken auf und kann nur unter Vergrößerung der Koordinationszahl bzw. nukleophiler Substitution eines THF-Liganden⁺⁾ adsorptiv an die Oberfläche gebunden werden, sodaß die protolytische Spaltung einer Mangan-Stickstoff-Bindung als Konkurrenzreaktion bei dieser Substanz an Bedeutung gewinnt. Die Protolyse, die zur Struktur (A) führt, stellt im THF-freien System erst den zweiten Reaktionsschritt dar.

Ein solcher Mechanismus erklärt die geringeren Umsätze bei der Verwendung von $\text{Mn}(\text{HMDS})_2$, wenn man annimmt, daß die adsorptiv an Siloxan-Brücken gebundenen Amid-Moleküle erst bei höheren Temperaturen unter Bildung der Oberflächenverbindung reagieren; schematisch:



Eine Anordnung (C) ist sterisch durchaus möglich. Sie würde das Metall noch effektiver gegen den Angriff von Reaktanden abschirmen als dies bei den bisher behandelten Oberflächenverbindungen der Fall ist. Allerdings verfälscht eine solche Struktur die analytische Umsatzbestimmung, da die Si-N Bindung unter den verwendeten Bedingungen der Kjeldahl-Destillation gespalten wird, sodaß - jedenfalls im nicht mit THF koordinierten System - die entsprechenden Werte mit wachsender Vorbehandlungstemperatur des Trägers unsicherer werden.

Unter den Bedingungen der Temperaturbehandlung II (siehe TAB. 33 und 34) bildet sich die Oberflächenverbindung $\equiv\text{Si-O-Mn-O-Si}\equiv$ durch Umsetzung der

⁺⁾ daß die Adsorption hauptsächlich über eine S_N -Reaktion stattfindet, beweisen die Umsätze, die mit Probe 97 bzw. 99 erhalten wurden: die Verwendung von THF als Lösungsmittel drängt die Adsorption, bei der THF frei wird, weiter zurück

TABELLE 35
Bandenlagen von Mn(HMDS)₂-dotierten Proben

Probe	Zuordnung											
	$6A_1 \rightarrow 4T_1(^4G)$	$6A_1 \rightarrow 4T_2(^4G)$	$6A_1 \rightarrow 4E, A_1(^4G)$	$6A_1 \rightarrow 4T_2(^4D)$	$6A_1 \rightarrow 4E(^4D)$	$6A_1 \rightarrow 4T_1(^4P)$						
89	19,8	18,8	20,9	21,2	22,5 23,5	22,7	25,85	26,3	28,05	27,8	31,8	32,1
90	19,65	19,6	21,95	22,2	23,4 24,0	23,8	26,35	27,0	28,2	28,3	30,1	32,8
91	19,9	19,6	21,9	22,0	23,3	23,3	25,75	26,4	27,65	27,6	--	--
92	19,5	18,8	20,85	21,2	21,9 23,6	22,7	25,75	26,3	27,85	27,8	31,3	32,1
93	19,4	19,3	21,75	21,8	22,3 23,5	23,0	26,0	26,1	27,2	27,4	--	--
94	19,85	19,3	21,9	21,4	22,1 23,3	22,5	25,95	26,4	27,7	27,5	--	--
95	20,0	19,0	21,95	21,4	22,2 23,25	22,9	25,65	26,4	27,7	27,9	--	--
96	19,9	19,5	21,9	22,0	23,3	23,3	25,9	26,4	27,7	27,7	--	--

TABELLE 36

Bandenlagen von $\text{Mn}(\text{HMDS})_2 \cdot 2\text{THF}$ dotierten Proben

Probe	Zuordnung					
	$6A_1 \rightarrow 4T_1(^4G)$	$6A_1 \rightarrow 4T_2(^4G)$	$6A_1 \rightarrow 4E, A_1(^4G)$	$6A_1 \rightarrow 4T_2(^4D)$	$6A_1 \rightarrow 4E(^4D)$	$6A_1 \rightarrow 4T_1(^4P)$
97	20,35 19,9	22,25 22,1	23,4 23,3	26,3 26,6	27,75 27,7	--
98	20,4 20,0	22,5 22,2	22,95 23,5 23,95	26,35 26,8	27,9 28,0	--
99	19,55 19,5	22,8 22,0	23,3 23,7 23,95	25,8 26,2	27,5 27,6	28,9 31,4
100	19,85 19,4	22,4 22,0	22,9 23,3 23,85	26,15 26,6	28,05 27,9	--
101	19,9 19,5	22,1 21,8	23,2 23,0	25,9 26,1	27,6 27,4	28,85 30,8
102	19,15 19,4	22,3 21,5	24,0 23,8	25,55 25,2	26,65 26,4	--
103	19,9 20,5	23,1 22,6	23,75 24,0	25,5 26,0	27,0 27,2	28,7 30,4
104	20,1 19,6	21,45 21,8	23,3 23,4	25,3 25,3	26,35 26,4	--

Struktur (A) mit benachbarten Silanolen. Reaktion von (A) mit Siloxan-Brücken kann aus sterischen Gründen ausgeschlossen werden.

Die unterschiedliche Sauerstoffempfindlichkeit der Kontakte nach Temperaturbehandlung I läßt sich an Hand der jeweils vorliegenden elektronischen und sterischen Verhältnisse erklären:

Liganden, die die Elektronendichte am Mangan erhöhen (z.B. HMDS) vergrößern, solche, die die Elektronendichte erniedrigen (z.B. $\equiv\text{Si-O}^-$) vermindern den Wert der O_2 -Adsorption, sodaß Probe 89 (physisorbiertes $\text{Mn}(\text{HMDS})_2$ und $\equiv\text{Si-O-Mn-HMDS}$ im Verhältnis 1:1) aktiver ist als Probe 97 (nur $\equiv\text{Si-O-Mn-HMDS}$), aber weniger aktiv als Probe 95 ($\text{Mn}(\text{HMDS})_2$: $\equiv\text{Si-O-Mn-HMDS} \approx 3,5:1$).

Zusätzliche Koordinationspartner (z.B. THF) erschweren den Angriff der Sauerstoff-Molekel auf das Metallzentrum (vgl. Probe 97 und 99).

Die Oberflächenstruktur $\equiv\text{Si-O-Mn-O-Si}\equiv$ zeigt aus den oben genannten Gründen geringere O_2 -Adsorptionswerte als die physisorbierte Substanz und die Struktur $\equiv\text{Si-O-Mn-HMDS}$. Dabei kommt den elektronischen Faktoren besonderes Gewicht zu, da die sterische Abschirmung des Reaktionszentrums beim Übergang von $\equiv\text{Si-O-Mn-HMDS}$ zu $\equiv\text{Si-O-Mn-O-Si}\equiv$ deutlich abnimmt (siehe ABB. 40).

Eine Interpretation der relativen Änderungen der Ligandenfeldstärke (siehe TAB. 37) bei der Bildung der Oberflächenverbindung läßt sich am THF-koordinierten System leichter vornehmen, da hier die beiden Spezies $\equiv\text{Si-O-Mn-HMDS}$ und $\equiv\text{Si-O-Mn-O-Si}\equiv$ quasi isoliert dargestellt werden konnten.

Die Ausgangssubstanz ($\text{Mn}(\text{HMDS})_2 \cdot 2\text{THF}$) hat einen Δ -Wert von 3220 cm^{-1} (siehe TAB. 22), der beim Aufbringen der Verbindung auf den Träger auf fast das Doppelte ansteigt. Eine solche drastische Veränderung kann nicht allein mit dem Ersatz eines Liganden (HMDS) durch einen stärkeren ($\equiv\text{Si-O}^-$) erklärt werden. Es ist vielmehr wahrscheinlicher, daß eine Erhöhung der Koordinationszahl von 4 auf 5 oder 6 stattgefunden hat, wobei die freien Koordinationsstellen von Silanolgruppen (Probe 97, $\Delta = 5850 \text{ cm}^{-1}$) und/oder THF (Probe 99, $\Delta = 6350 \text{ cm}^{-1}$) besetzt wurden.

Die Bedeutung der Silanolgruppen wird aus dem Gang der Δ -Werte bei Variation des Trägers ersichtlich: eine Verminderung der Konzentration an

TABELLE 37

Ligandenfeldstärken von $\text{Mn}(\text{HMDS})_2$ und $\text{Mn}(\text{HMDS})_2 \cdot 2\text{THF}$ -dotierten Proben

Probe	$\Delta \quad [\text{cm}^{-1}]$	Probe	$\Delta \quad [\text{cm}^{-1}]$
89	6780	97	5850
90	6840	98	5990
91	6210	99	6350
92	6640	100	6510
93	6020	101	5800
94	5720	102	5940
95	6860	103	5300
96	6300	104	5490

OH-Einheiten in der Reihe $99 > 101 > 103^+)$ führt zu einer gleichsinnigen Abnahme der Ligandenfeldstärke.

Bei der Bildung der Struktur $\equiv \text{Si-O-Mn-O-Si} \equiv$ nimmt die Ligandenfeldstärke jeweils um einen geringen Betrag zu, was durch den Austausch von HMDS^- gegen $\equiv \text{Si-O}^-$ bei gleichzeitigem Erhalt der restlichen Koordinationssphäre gedeutet werden kann.

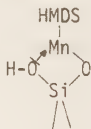
Wesentlich unübersichtlicher sind die Verhältnisse im THF-freien System. Nach Temperaturbehandlung I liegen adsorptiv an die Oberfläche gebundenes $\text{Mn}(\text{HMDS})_2$ neben $\equiv \text{Si-O-Mn-HMDS}$, nach Temperaturbehandlung II - Si-O-Mn-HMDS neben $\equiv \text{Si-O-Mn-O-Si} \equiv$ vor, wobei weder über die Zahl und Art der Koordinationspartner noch über die Stärke der jeweiligen Wechselwirkungen verlässliche Angaben vorliegen.

An den Δ -Werten selbst ist nur eine stetige Veränderung feststellbar, und zwar die Abnahme der Ligandenfeldstärke mit wachsender Dehydratisierung des Trägers. In dieser Hinsicht wirkt die außergewöhnlich große Ligandenfeldstärke der Proben 95 und 96 auf den ersten Blick überraschend. Die Werte

^{+) bei Probe 103 wird dieser Effekt durch adsorbiertes $\text{Mn}(\text{HMDS})_2 \cdot 2\text{THF}$ überlagert}

werden aber plausibel, wenn man die Struktur der wenigen verbliebenen Silanolgruppen an der Trägeroberfläche betrachtet. Wie Chien (147) zeigen konnte, liegen sie nicht homogen über ein Flächenelement verteilt, sondern in Clustern konzentriert vor, ohne allerdings über Wasserstoffbrücken miteinander verknüpft zu sein.

In einer solchen Anordnung geminal-isolierter Silanole können sehr wohl intensive Wechselwirkungen der Art

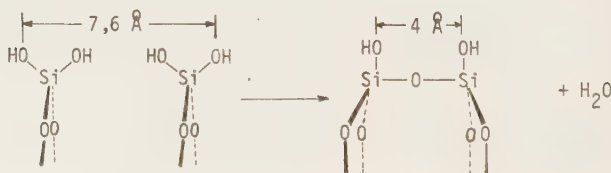


auftreten. Man beachte auch die relativ geringe Abnahme der Ligandenfeldstärke beim Übergang von Probe 91 zu Probe 93 verglichen mit dem Unterschied zwischen 89 und 91, was zeigt, daß die oben skizzierte Struktur bei dem auf 600 °C ausgeheizten Silicagel ebenfalls eine Rolle spielt.

Eine Erklärung dafür, daß bei T1 und T2 eine Vergrößerung, bei T3 und T4 dagegen eine Verminderung von Δ beim Übergang von $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Mn}-\text{HMDS}$ nach $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Mn}-\text{O}-\text{Si}\equiv$ eintritt, konnte bisher nicht gefunden werden.

Modelle der Oberflächenverbindungen $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Mn}-\text{HMDS}$ und $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Mn}-\text{O}-\text{Si}\equiv$ zeigt ABB. 40.

Die Silicagel-Struktur mit 4,6 OH/100 Å² wurde - wie von Peri und Hensley (43) vorgeschlagen - aus einer vollständig hydroxylierten β -Cristobalit 100-Fläche (≈ 8 OH/100 Å²) durch "zufällige Dehydratisierung" gewonnen. Um die Bildung einer Siloxan-Brücke zwischen zwei benachbarten geminalen Silanolgruppen zu ermöglichen, muß der Abstand der Siliciumatome von ursprünglich 5 Å auf 3,3 bis 3,5 Å (94) verkürzt werden, schematisch:



Für die an die Oberfläche gebundene Trimethylsilylgruppe (TriMS) wurden die Bindungslängen und -winkel des Hexamethyldisiloxans (148) benutzt: $\text{Si-C} = 1,88 \text{ \AA}$, $\text{Si-O} = 1,63 \text{ \AA}$, $\text{C-Si-C} = 111^\circ$.

Aus diesen Werten folgt, daß TriMS einen Oberflächenbereich von ca. $35 \text{ \AA}^2$ dedeckt, was mit den Berechnungen von Stark et al. (149) gut übereinstimmt. Dagegen liegen die experimentellen Ergebnisse von Snyder und Ward (150) mit $51 \text{ \AA}^2$ aufgrund der (falschen) Annahme, daß TriMS die gesamte Trägeroberfläche bedeckt, zu hoch.

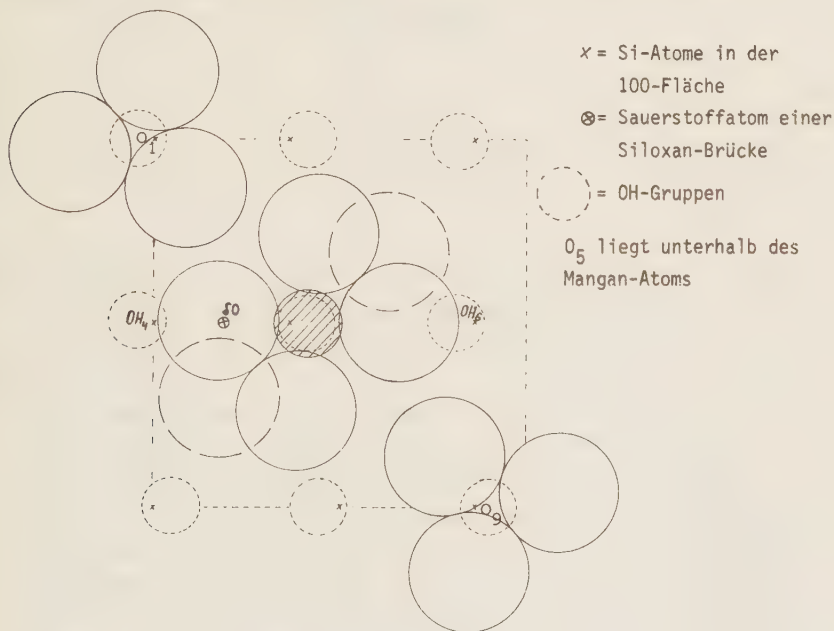


ABB. 40a Modell der Oberflächenstruktur $\equiv\text{Si-O-Mn-HMDS}$ auf β -Cristobalit ($4,6 \text{ OH}/100 \text{ \AA}^2$)

Für die Struktur der -Mn-HMDS -Einheit wurden Bindungslängen und -winkel des $\text{Cr(HMDS)}_2 \cdot 2\text{THF}$ (151) übernommen, mit $\text{Mn-N} = 2,1 \text{ \AA}$. Der hierdurch verursachte Fehler ist vernachlässigbar, da sich die Radien von Mn^{2+} und Cr^{2+} in der high-spin -Form kaum unterscheiden (94).

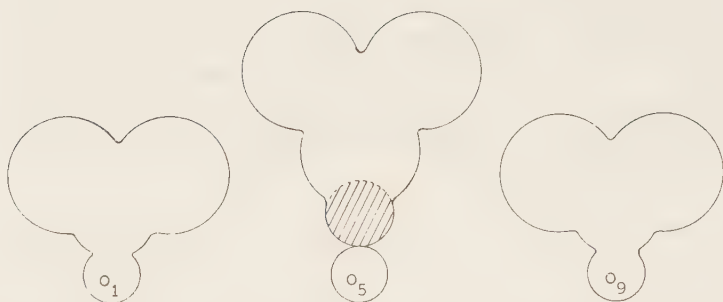


ABB. 40b Schnitt $O_1 - O_5 - O_9$ durch das Modell der Oberflächenstruktur $\equiv Si-O-Mn-HMDS$

ABB. 40a und 40b zeigen die Struktur $\equiv Si-O-Mn-HMDS$ auf einer dehydroxylierten Cristobalit 100-Fläche in der Aufsicht bzw. im Schnitt. Die Methylgruppen sind als Kreise mit dem zugehörigen van der Waals'schen Radius dargestellt.

Die Abschirmung des Mangans durch TriMS ist so vollständig, daß ein Angriff reaktiver Gruppen nur "von der Seite" bzw. - wie z.T. bei der Oxidation - unter Spaltung der Metall-Amid-Bindung möglich ist.

Besser zugänglich ist dagegen das $\equiv Si-O-Mn-O-Si \equiv$ (ABB. 40c).

An den Modellvorstellungen wird deutlich, daß die Voraussetzungen für die Bandenzuordnung von TAB. 35 und 36, nämlich das Vorliegen von O_h - bzw. T_d -Symmetrie bei den betrachteten Oberflächenverbindungen nicht mehr gegeben ist. Zwar können in ABB. 40a die OH-Gruppen 4 und 6 (Abstand zum Mn $\approx 4 \text{ \AA}$) bzw. das Sauerstoffatom SO der benachbarten Siloxan-Gruppe (Abstand zum Mn $\approx 2,5 \text{ \AA}$) als schwache Koordinationspartner aufgefaßt werden, sodaß ein Gebilde mit (verzerrter) D_{4h} -Symmetrie entsteht. Der Struktur $\equiv Si-O-Mn-O-Si \equiv$ muß dagegen eindeutig C_{2v} -Symmetrie zugeordnet werden, da die nächstenbenachbarten Koordinationspartner weiter als $5 \text{ \AA}$ entfernt sind.

Trotzdem ist die Übereinstimmung von experimentellen und dem Termdiagramm entnommenen Bandenlagen nicht wesentlich schlechter als in den früher

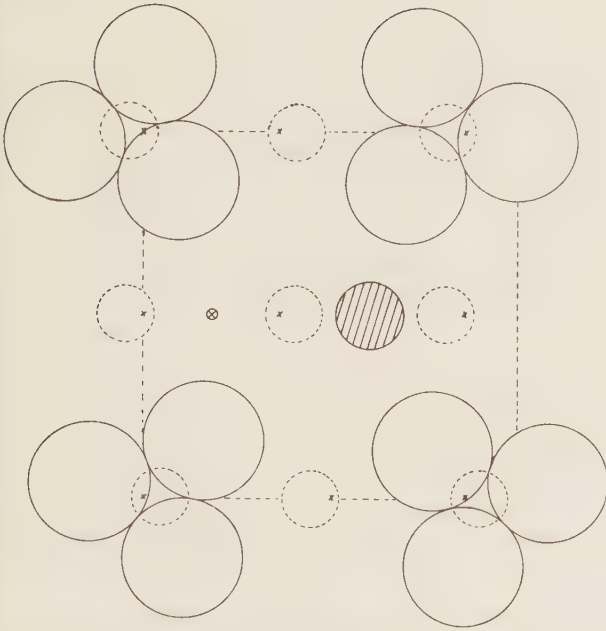


ABB. 40c Modell der Oberflächenverbindung $\equiv\text{Si-O-Mn-O-Si}\equiv$ auf β -Cristobalit (4,6 OH/100 $\text{\AA}^2$)

behandelten Fällen. Daraus kann man zum einen schließen, daß bei der Symmetrie-Erniedrigung keine (qualitativ) signifikanten Veränderungen im Termdiagramm erfolgen⁺), zum anderen wird die Anordnung der Silanolgruppen auf dem Träger weitaus heterogener sein als im Cristobalit-Modell. Dann kann die dotierende Spezies bevorzugt mit solchen Oberflächenelementen reagieren, die eine weitgehende koordinative Sättigung des Mangans erlauben, sodaß schließlich doch wieder eine mehr oder weniger reguläre oktaedrische Symmetrie vorliegt.

⁺) so bleiben beim Übergang von der Symmetriegruppe O_h nach $C_{\infty v}$ in dem für uns wichtigen Feldstärkenbereich die relative Lage der drei untersten angeregten Terme qualitativ unverändert (vgl. (77) mit (89)), während 4P und 4D ihre Positionen tauschen. Es sei an dieser Stelle auch noch einmal auf die Ergebnisse von Goode (78) hingewiesen (siehe S. 59).

2.3.5. Dotierung mit Hemi-Verbindungen

2.3.5.1. Dotierung mit Cl-Mn-HMDS-THF

Nach der Dotierung eines Silicagels T3 mit Cl-Mn-HMDS-THF "in situ" und Temperaturbehandlung I liegt die Oberflächenverbindung $\approx \text{Si-O-Mn-Cl}$ neben physisorbiertem Cl-Mn-HMDS-THF im Verhältnis 1:4 (siehe Analysenwerte TAB. 38) vor.

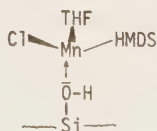
Der geringe Umsatz läßt sich dadurch erklären, daß der stark elektronegative Substituent Cl^- durch induktive Effekte die Mangan-Stickstoff-Bindung stärkt und damit die Reaktionsfähigkeit gegenüber Silanolgruppen herabsetzt.

Wegen der weitgehenden Disproportionierung der dotierenden Spezies beim Erhitzen auf Temperaturen $> 80^\circ\text{C}$ im Argon-Strom konnte kein definiertes Produkt mit Temperaturbehandlung II erhalten werden.

Erwartungsgemäß zeigte der Kontakt nur eine extrem geringe Sauerstoffaufnahme (siehe TAB. 38), wofür die bereits weiter oben ausführlich erörterten elektronischen Faktoren verantwortlich gemacht werden können.

Der Sauerstoffpartialdruck in Argon über der Oberflächenverbindung betrug $10^{-13,7}$ atm.

Ein Reflexspektrum des Kontakts ist in ABB. 41a gezeigt. Die geringe Ligan-feldstärke von 4190 cm^{-1} (gegenüber 7170 cm^{-1} der reinen Substanz) und die relativ große Intensität der Banden deuten darauf hin, daß die Licht-absorption hauptsächlich an einer tetraedrischen Struktur, nämlich



stattfindet.

TABELLE 38

Dotierung mit verschiedenen Hemi-Verbindungen

Probe	Substanz	Silicagel	Mn [%]	Analyse N [%]	Cl [%]	Lösungsmittel	Sauerstoffadsorption 1 min	Sauerstoffadsorption 20 h
107	Cl-Mn-HMDS·THF	T3	2,22	0,45	1,45	THF	23	77
108	C ₄ H ₉ -Mn-HMDS·2THF	T2	1,2	0,32		Pentan	171	262
109	NO ₃ -Mn-HMDS·THF	T1	1,0	0,27		THF	0	19

Temperaturbehandlung: 80°C, 10⁻³ torr, 1h

TABELLE 39

Dotierung mit Mangan(II)alkoxiden

Probe	Alkoxid	Silicagel	Mn [%]	Sauerstoffadsorption 1 min	Sauerstoffadsorption 20 h
110	Mn(OCH ₂ C ₆ H ₅) ₂	T3	0,90	222	366
111	Mn(DTBP) ₂ ·2THF	T1	0,54	136	412
112	Mn(OC ₃ F ₆ H) ₂	T1	0,85	17	87

Lösungsmittel: THF
Temperaturbehandlung: 80°C, 10⁻³ torr, 1 h

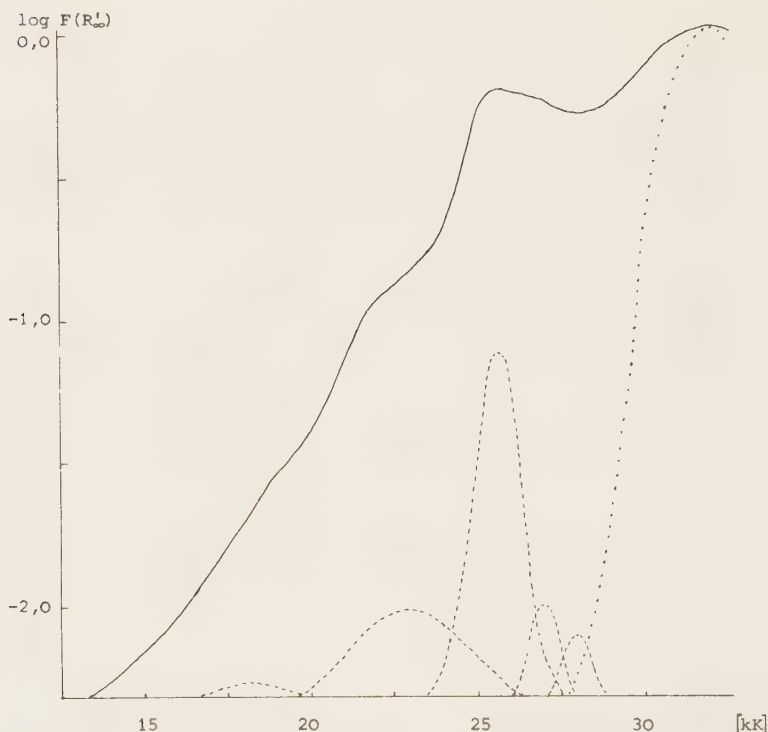


ABB. 41a Reflexspektrum eines mit $\text{Cl-Mn-HMDS} \cdot \text{THF}$ dotierten Silicagels

2.3.5.2. Dotierung mit $\text{C}_4\text{H}_9\text{-Mn-HMDS} \cdot 2\text{THF}$

Beim Aufgeben einer Lösung von $\text{C}_4\text{H}_9\text{-Mn-HMDS} \cdot 2\text{THF}$ in Pentan auf ein in Pentan aufgeschlämmtes Silicagel T2 findet merkliche Gasentwicklung (n -Butan) statt.

Die Analyse zeigt, daß sich quantitativ die Oberflächenstruktur $\equiv\text{Si-O-Mn-HMDS}$ gebildet hat.

Die Bandenlagen des Reflexspektrums (siehe ABB. 41b und TAB. 40) stimmen mit einem Fehler $< 2\%$ mit denen von Probe 101 überein, die Ligandenfeldstärken sind praktisch identisch, sodaß auch die spektroskopischen Ergebnisse auf eine Struktur $\equiv\text{Si-O-Mn-HMDS}$ (wahrscheinlich noch mit THF koordiniert) hindeuten.

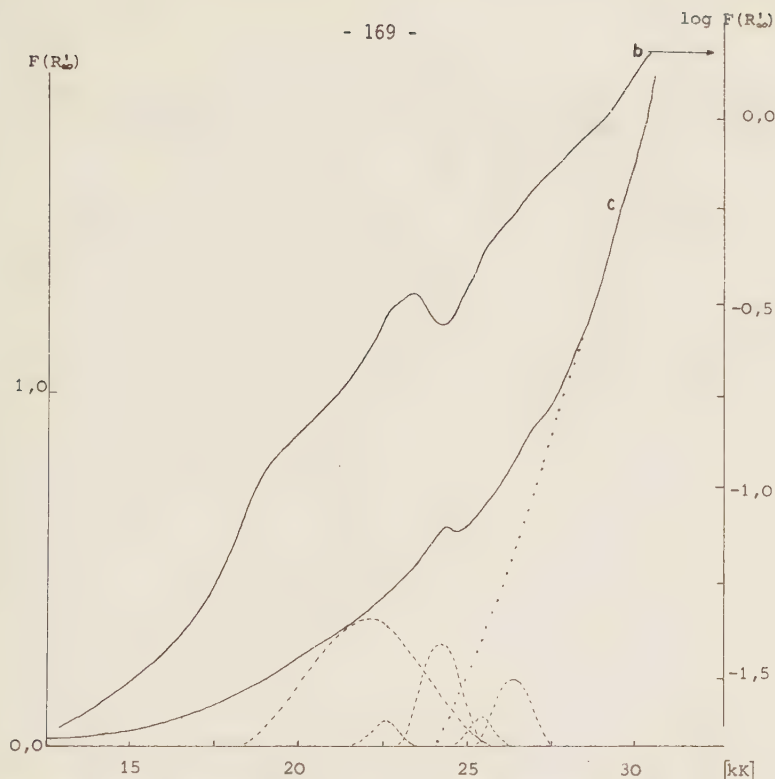


ABB. 41b Reflexspektrum eines mit C_4H_9 -Mn-HMDS·2THF dotierten Silicagels
 41c Reflexspektrum eines mit NO_3 -Mn-HMDS·THF dotierten Silicagels

2.3.5.3. Dotierung mit NO_3 -Mn-HMDS·THF

Die Imprägnierung von Silicagel T1 mit einer Lösung von NO_3 -Mn-HMDS THF in THF verläuft so stark exotherm, daß ein Teil des Lösungsmittels absiedet. Überraschenderweise zeigt die Stickstoff-Analyse (siehe TAB. 38), daß kein nennenswerter Umsatz der Verbindung mit den Silanolgruppen des Trägers sondern nur Physisorption stattgefunden haben kann⁺⁾ , was sich auf eine die Spaltung der Metall-Amid-Bindung desaktivierende Wirkung der kovalent gebundenen Nitrat-Gruppe zurückführen läßt.

⁺⁾ es wurde davon ausgegangen, daß auch in der "Oberflächenverbindung" der Stickstoff der Nitratgruppe mit der von uns verwendeten Analysenmethode nicht erfaßt wird.

TABELLE 40

Bandenlagen von Proben, die mit Hemi-Verbindungen bzw. mit Alkoxiden dotiert wurden

Probe	${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_1({}^4G)$	${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_2({}^4G)$	Zuordnung ${}^6A_1 \rightarrow E, A_1({}^4G)$	${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_2({}^4D)$	${}^6A_1 \rightarrow E({}^4D)$	${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_1({}^4P)$	Δ [cm ⁻¹]
107	22,9 23,0	--	25,6 25,5	27,0 27,1	28,0 27,9	--	4190
108	19,55 19,35	21,7 21,6	22,3 22,8 23,4	25,5 26,0	27,3 27,3	--	5850
109	--	22,1 22,0	22,55 23,4 24,25	25,45 25,3	26,4 26,5	--	4900
112	19,65 20,1	22,45 22,2	23,15 23,6 23,9	25,6 25,8	26,85 27,0	28,2 30,3	5450
111	--	21,3 21,4	23,75 23,6	25,8 25,8	27,15 27,2	28,6 31,0	7000
110	18,7 19,45	22,5 21,7	22,9 23,4 23,8	25,4 25,6	26,8 26,8	--	6010

Aus denselben Gründen wie unter 2.3.5.1. war nur eine geringe Sauerstoffempfindlichkeit zu erwarten, was durch das Experiment bestätigt wurde.

2.3.6. Reaktion der nichtwäßrig dotierten Kontakte mit Äthylen

Die Adsorption von Äthylen an folgenden Kontakten wurde volumetrisch bestimmt:

- Probe 103: $\equiv\text{Si-O-Mn-HMDS}$ aus Dotierung mit $\text{Mn}(\text{HMDS})_2 \cdot 2\text{THF}$ ●
- Probe 104: $\equiv\text{Si-O-Mn-O-Si}\equiv$ aus Dotierung mit $\text{Mn}(\text{HMDS})_2 \cdot 2\text{THF}$ ○
- Probe 107: $\equiv\text{Si-O-Mn-Cl}$ und physisorbiertes $\text{Cl-Mn-HMDS} \cdot \text{THF}$ aus Dotierung mit Cl-Mn-HMDS ●
- Probe 108: $\equiv\text{Si-O-Mn-HMDS}$ aus Dotierung mit $\text{C}_4\text{H}_9\text{-Mn-HMDS} \cdot 2\text{THF}$ ●

Die Ergebnisse sind in ABB. 42 dargestellt:

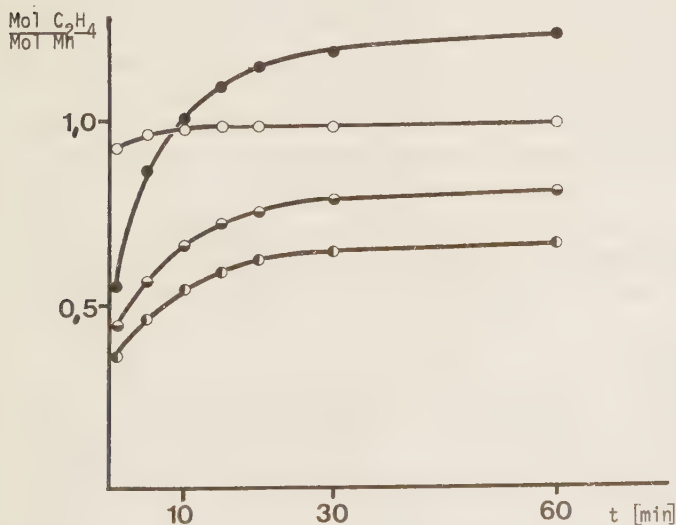


ABB. 42 Äthylen-Adsorption an nichtwäßrig dotierten Kontakten

Gegenüber den wäßrig dotierten Kontakten ist die Adsorption von Äthylen um den Faktor 20 bis 50 gestiegen. Dies ist zunächst einmal darauf zurückzuführen, daß im nichtwäßrigen System durchgehend Oberflächenverbindungen mit ungenügender koordinativer Sättigung vorliegen, die im Gegensatz zu

den bei wäßriger Dotierung vorherrschenden Strukturen (siehe Kapitel 2.1.8.) die sterischen Voraussetzungen für die Koordination eines Olefin-Moleküls erfüllen.

Die Unterschiede in den Adsorptionswerten der vier untersuchten Proben lassen sich an Hand der elektronischen Verhältnisse erklären:

Aus den Überlegungen von S. 84 folgt, daß elektronenanziehende Substituenten am Zentralatom die Akzeptor-Eigenschaften des Mangans verbessern und damit eine hinreichend große Elektronenübertragung vom Olefin zum Metall (σ -Anteil des Chatt-Duncanson'schen Bindungsmechanismus) ermöglichen sollten. Tatsächlich wächst die adsorbierte molare Menge an Äthylen, wenn man den schwach elektronenschiebenden Liganden HMDS⁻ gegen den elektronenanziehenden Liganden $\equiv\text{Si-O}^-$ vertauscht, um etwa das 2 - 2,5-fache.

Es wächst aber nicht nur das Molverhältnis von Äthylen zu Mangan, sondern auch die Stärke der Metall-Olefin Bindung: während sich an Probe 103 (schwache σ -Bindung, mäßig starke π -Rückbindung) das gesamte adsorbierte Gas durch zweistündiges Evakuieren bei Raumtemperatur wieder Abpumpen läßt, ist der 1:1-Komplex der Probe 104 (starke σ -Bindung sowie π -Rückbindung) bei 25 °C vakuumstabil (siehe auch die spektroskopischen Ergebnisse).

Es ist allerdings wahrscheinlich, daß neben diesen elektronischen auch die sterischen Faktoren eine Rolle spielen, da die Struktur $\equiv\text{Si-O-Mn-O-Si}\equiv$ für Reaktionspartner besser zugänglich ist als die Struktur $\equiv\text{Si-O-Mn-HMDS}$ (siehe ABB. 40).

Der Einfluß dieses Parameters läßt sich durch einen Vergleich von Probe 103 mit Probe 108 abschätzen. Beide besitzen die gleiche Struktur der aktiven Spezies, mit der einen Ausnahme, daß in der Umgebung des Mangan-Atoms der Probe 108 die TriMS-Gruppen fehlen, die in Probe 103 das Reaktionszentrum zusätzlich abschirmen. Die Aufhebung dieser sterischen Hinderung führt zu einem Anstieg der Äthylen-Adsorption um etwa 20%.

Bei Probe 107 überlagern sich die Effekte der Oberflächen- und der nur physisorbierten Verbindung. Es ist offensichtlich, daß auch hier der elektronenziehende Chloro-Ligand eine deutliche Vergrößerung der Äthylen-Adsorption bewirkt: die experimentellen Werte können dahin gedeutet werden, daß an der zweifach koordinierten Oberflächenverbindung zwei und an der vierfach koordinierten physisorbierten Spezies ein C_2H_4 -Molekül adsorbiert

ist (auch hier wiederum ein Zusammenwirken von sterischen und elektronischen Faktoren; man beachte die gegenüber HMDS geringere Größe des Chloratoms).

Durch Evakuieren bei Raumtemperatur läßt sich bei Probe 107 nur ein Teil (etwas mehr als die Hälfte) des adsorbierten Olefins wieder entfernen. Die Ergebnisse lassen aber keine eindeutige Zuordnung des verbliebenen Äthylens zu einer der beiden Mangan-Spezies zu.

Die Auswirkungen der Äthylen-Adsorption auf die Reflexspektren von Probe 103 und Probe 107 sind gering und reflektieren damit die Schwäche der

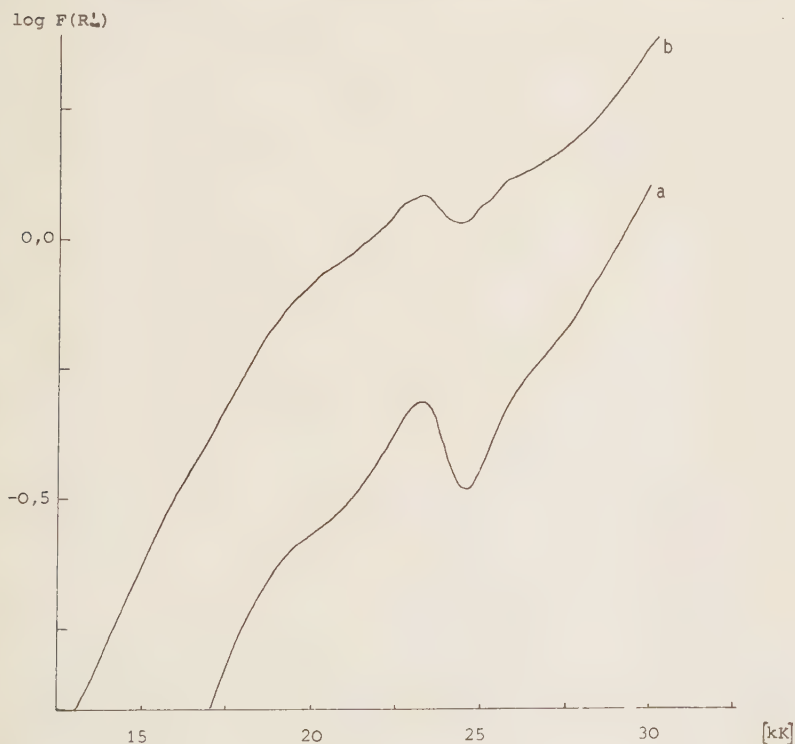


ABB. 43 Reflexspektrum von Probe 104

a: "nackt"

b: nach Zugabe von Äthylen

Metall-Ligand-Wechselwirkung⁺). Die Änderung der Ligandenfeldstärke liegt in beiden Fällen ($\delta\Delta \approx 200 \text{ cm}^{-1}$ bei $\Delta \approx 6000 \text{ cm}^{-1}$) in der Nähe der Fehlergrenzen unserer Bestimmungsmethode ($\approx \pm 3\%$).

Ausgeprägter sind die Unterschiede in Bandenlage und -intensität bei Probe 104 (siehe ABB. 43). Durch den Eintritt eines zusätzlichen Liganden, der eine starke Wechselwirkung mit dem Zentralion ausübt, erhöht sich die Feldstärke deutlich von 5490 cm^{-1} auf 5980 cm^{-1} , sowie $\log F(R'_\infty)$ um etwa eine halbe Zehnerpotenz.

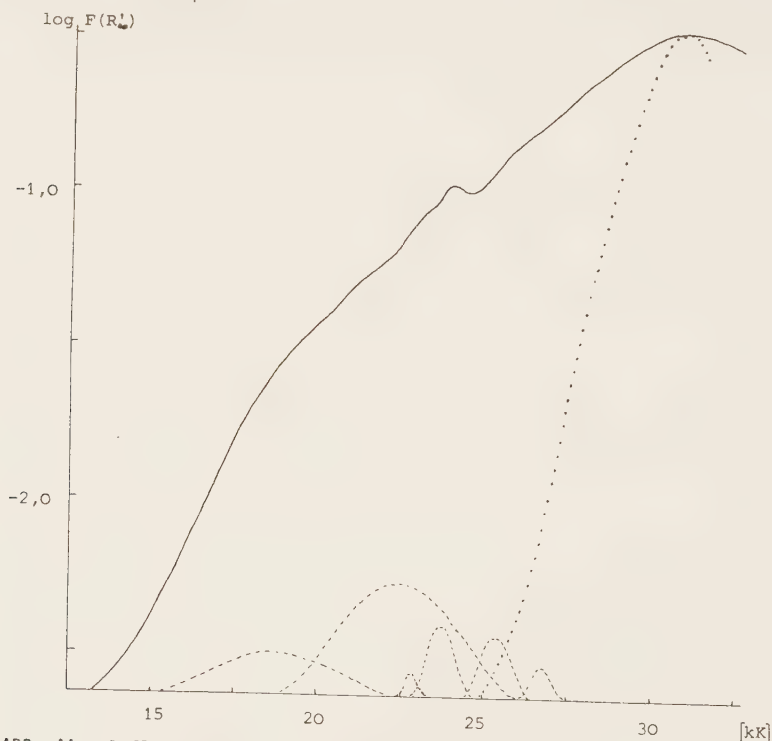


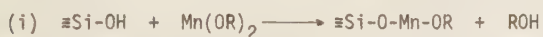
ABB. 44a Reflexspektrum von $\text{Mn}(\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2$ auf Silicagel

⁺) die Struktur $\approx \text{Si-O-Mn-Cl}$, bei der eine starke Wechselwirkung mit adsorbierten Äthylen-Molekülen angenommen werden kann, liegt nur zu 20% neben 80% physisorbiertem Cl-Mn-HMDS THF vor.

2.3.7. Dotierung mit Alkoxiden

Die Dotierung von Silicagelen mit Mangan(II)alkoxiden aus THF als Lösungsmittel verläuft wesentlich langsamer als die entsprechende Reaktion mit Metallamiden, da die Mn-OR -Bindung weniger leicht protolytisch gespalten wird als die Mn-NR₂ -Bindung.

Das Vorliegen echter Oberflächenverbindungen $\equiv\text{Si-O-Mn-OR}$ konnte bisher nicht gesichert werden. Bei den verwendeten Reaktionsbedingungen (80 °C, 10⁻³ Torr, 1h) konnte kein in der Reaktion



freiwerdender Alkohol aufgefangen werden.

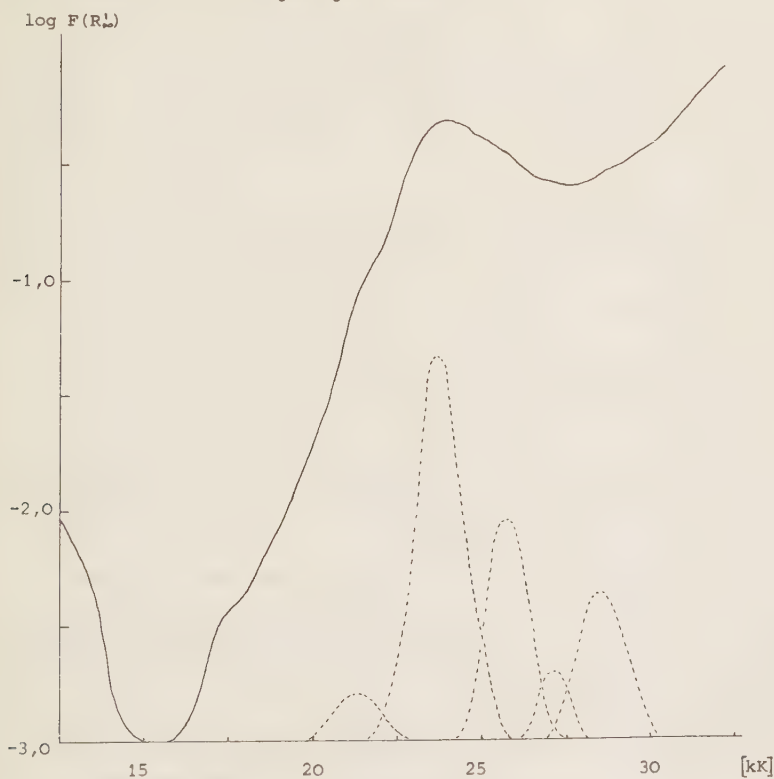


ABB. 44b Reflexspektrum von $\text{Mn(DTBP)}_2 \cdot 2\text{THF}$ auf Silicagel

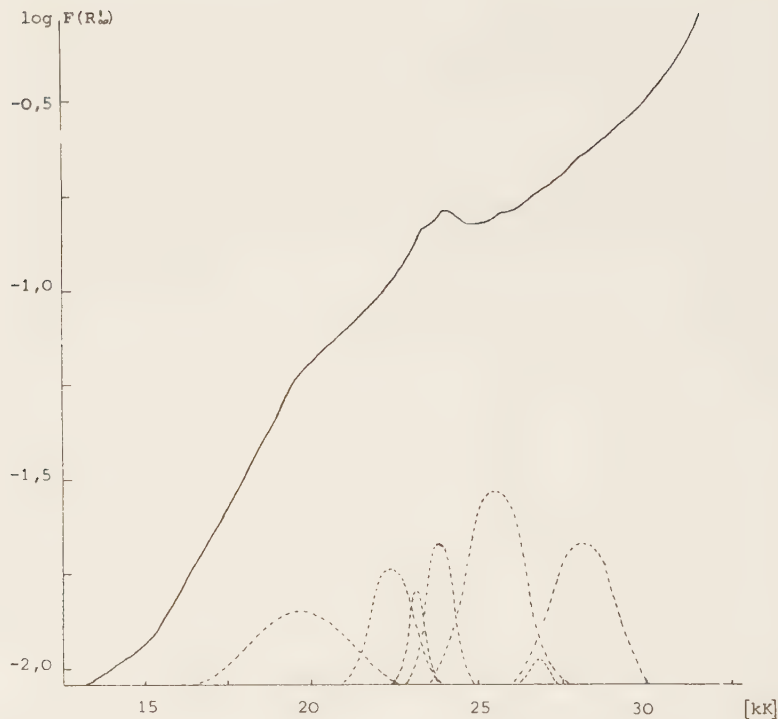
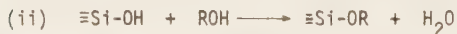


ABB. 44c Reflexspektrum von $\text{Mn}(\text{OC}_3\text{F}_6\text{H})_2$ auf Silicagel

Das bedeutet entweder, daß keine Umsetzung gemäß (i) stattgefunden hat, oder daß der entstehende Alkohol selbst wieder mit Silanolgruppen reagiert:



Auch an diesen Verbindungen zeigt sich eine deutliche Abhängigkeit der Sauerstoffadsorption von der Art der am Mangan gebundenen Substituenten: während die Proben 110 und 111 extrem hohe Werte aufweisen (siehe TAB. 38)⁺⁾ sinkt die O_2 -Aufnahme beim $\text{Mn}[\text{OCH}(\text{CF}_3)_2]_2$ um etwa 80 bis 90% gegenüber den anderen Alkoxid-dotierten Gelen ab.

⁺⁾ es konnte bisher nicht mit Sicherheit festgestellt werden, ob bei den Proben 110 und 111 Oxidationsstufen > 4 oder besonders fest adsorbierte Sauerstoff-Molekeln auftreten. Peroxid-Strukturen können nach den bisherigen Untersuchungen ausgeschlossen werden.

3. Zusammenfassung

Heterogene Katalysatoren gewinnen in der chemischen Produktion zunehmend an Bedeutung. Insbesondere die koordinativ ungesättigten Übergangsmetalle auf Trägern werden in immer weiteren Bereichen angewendet und sind in zunehmendem Maße Gegenstand der industriellen und der Grundlagenforschung geworden.

Konzentrierten sich die Untersuchungen der heterogen katalysierten Polymerisation von Olefinen noch vor etwa einem bis eineinhalb Jahrzehnten hauptsächlich auf zwei Systeme, nämlich die Ziegler-Natta-Kontakte und den Phillips-Prozeß mit Titan bzw. Chrom als aktiver Spezies, sind sie heute auf etwa zehn Übergangsmetalle ausgedehnt.

In dieser Arbeit wurden zum ersten Mal Oberflächenverbindungen des Mangans auf inerten, oxidischen Trägern systematisch untersucht. Dabei wurden folgende Ergebnisse erzielt:

A. wäßriges System

- A 1. Bei der Dotierung aus wäßrigen Lösungen können - abhängig von der verwendeten Ausgangssubstanz - verschiedene Mangan-Spezies als dotierende Agentien wirksam werden, und zwar
 - MnO_2 in disperser Form bei der Verwendung von Permangansäure und Mangan(II)nitrat
 - die oktaedrischen Komplexe $\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ und $\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2$ beim Einsatz von Mangan(II)nitrat bzw. -chlorid.
- A 2. Jedes dieser dotierenden Agentien bildet durch Reaktion mit den Silanolgruppen des Trägers charakteristische Oberflächenstrukturen, die zwar alle Mangan in der Oxidationsstufe +2 enthalten, sich jedoch durch Zahl und Art der Koordinationspartner des Metallzentrums voneinander unterscheiden.
- A 3. Für die Bildung "echter" Oberflächenverbindungen bei der Dotierung und anschließenden thermischen Behandlung sprechen die ESCA- (Zunahme der Bindungsenergie Mn-O), UV/VIS- (Verringerung der Ligandenfeldstärke, Zunahme des kovalenten Bindungsanteils) und die IR-spektroskopischen (Abnahme der Intensität der OH-Absorptionen) Ergebnisse.

- A 4. Neben den "echten" Oberflächenverbindungen tritt bei der Dotierung mit Mangan(II)nitrat und Obermangansäure eine eigene Mangan(II)oxid-Phase auf, deren Anteil mit wachsender Metallkonzentration auf der Oberfläche zunimmt.
- A 5. Modelle der Oberflächenstrukturen mußten, da die kristallinen Bereiche eines Silicagels für die Anwendung röntgenographischer Verfahren zu klein sind, aus indirekten, z.B. aus den unter A 3. genannten spektroskopischen Aussagen, entwickelt werden. Die Trägeroberfläche wurde dabei durch eine vollständig hydroxylierte Cristobalit 100-Fläche simuliert.
- A 6. Die verschiedenen Oberflächenspezies zeigen eine unterschiedliche Reaktivität, wobei neben sterischen (Grad der koordinativen Sättigung, Anordnung der Koordinationspartner) auch elektronische Faktoren maßgebend sind: solange das Mn^{2+} in einer besonders stabilen high-spin d^5 -Konfiguration an der Oberfläche vorliegt, ist die Bindungsbildung mit σ -Donor/ π -Akzeptor-Molekülen nach dem Chatt-Duncanson'schen Mechanismus durch die schlechten Akzeptoreigenschaften einer solchen Elektronenkonfiguration behindert (die besten Ergebnisse werden mit schwachen σ -Donoren und starken π -Akzeptoren wie z.B. dem Acetylen erhalten).
Erst durch Symmetrierniedrigung der Oberflächenspezies von O_h in Richtung auf C_{2v} tritt Spinpaarung und damit eine Verbesserung der Akzeptor-Eigenschaften ein. Einem solchen Metallzentrum, das zum einen koordinativ stark ungesättigt ist ($KZ = 2$) und zum anderen einen guten σ -Akzeptor/ π -Donor darstellt, wird katalytische Aktivität bei der Polymerisation von α -Olefinen zugeschrieben.
- A 7. Die zuletzt beschriebene Oberflächenspezies tritt nur in einer Konzentration 0,01% des Gesamtmetallgehaltes auf, was die geringe Produktivität des Mangan-Kontakts bei der Bildung von Polyäthylen ($\approx 5 \frac{g \text{ PA}}{gMn \cdot h}$) erklärt.
- A 8. Dagegen setzen sich alle Oberflächenstrukturen - mit Ausnahme der sechsfach koordinierten - spontan mit Sauerstoff um, wobei das Mangan in die Oxidationsstufe +3 übergeht. Der Sauerstoffpartialdruck über einem Mangankontakt wurde zu 10^{-17} atm bestimmt.

A 9. Aus A 7. und A 8. folgt, daß die Mangan(II)-Oberflächenverbindung einen idealen Reinigungskontakt für Olefine darstellt, der den bei der Polymerisation störenden Sauerstoff quantitativ entfernt.

B. nichtwäßriges System

B 1. Um einen höheren Anteil an koordinativ stark ungesättigten Oberflächen-Metallzentren zu erhalten, wurden Träger mit unterschiedlicher OH-Population (durch mehrstündiges Erhitzen eines gereinigten Silicagels auf 200, 400, 600 und 800 °C hergestellt) mit durchweg extrem sauerstoff- und hydrolyseempfindlichen Mangan(II)-silylamiden, -alkoxiden und sog. "Hemi-Verbindungen" (siehe S. 128) umgesetzt.

B 2. Bei der Darstellung des $\text{Mn}(\text{HMDS})_2$ (HMDS = Hexamethyldisilazan) konnten durch Variation der in der Literatur beschriebenen Reaktionsbedingungen (insbesondere durch Verwendung eines bei niedrigen Temperaturen dehydratisierten Mangan(II)chlorids) die neuen Verbindungen $\text{Mn}(\text{HMDS})_2 \cdot 2\text{L}$ mit L = Tetrahydrofuran, Pyridin, t-Butylcyanid und Benzol erhalten werden.

B 3. Durch Alkoholyse des $\text{Mn}(\text{HMDS})_2$ konnten eine Reihe von neuen bzw. in der Literatur falsch beschriebenen Alkoxiden hergestellt werden, darunter Derivate von primären, sekundären und tertiären aliphatischen Alkoholen mit einer Kettenlänge von C_1 bis C_{18} sowie von aromatischen Alkoholen, in denen z.T. durch Substitution an den 2,6 bzw. 2,4,6-Positionen des Benzolrings (2,6-di- und 2,4,6,-tri-t-Butylphenol) die Hydroxylgruppe sterisch abgeschirmt wurde, und von fluorierten Alkoholen.

Makrostrukturen und Löslichkeiten der Alkoxide variieren stark mit der Art des Alkoxo-Restes, wobei sich die (polymeren) Derivate kurzkettiger Alkohole (bis C_5) als in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich erwiesen.

B 4. Der polymere Charakter des $\text{Mn}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ wurde auch durch magnetische Messungen bestätigt. Der niedrige μ_{eff} -Wert von 4,85 B.M. bei Raumtemperatur läßt sich durch das Auftreten antiferromagnetischer Kopplung über einen 90° Kation-Anion-Kation Superaustausch erklären.

B 5. Durch Auswertung der VIS/UV-Spektren konnte eine spektrochemische Serie für Alkoxo-Liganden aufgestellt und mit der relativen Elektronenanziehung dieser Gruppen korreliert werden.

- B 6. Bei der Oxidation des $\text{Mn}(\text{DTBP})_2$ (DTBP = 2,6-di-*t*-Butylphenolat) und den Mangan(II)-Derivaten sekundärer Alkohole lässt sich als Zwischenstufe ein dinuklearer Sauerstoffkomplex postulieren: z.B. $[\text{Mn}(\text{DTBP})_2]_2\text{O}_2$. Bei der Weiteroxidation des $\text{Mn}(\text{DTBP})_2$ wird das Molekül zerstört und als Hauptprodukte entstehen metallisches Mangan und das 2,5,7,10-tetra-*t*-Butyl-p-Diphenochinon.
- B 7. Mit den "Hemi-Verbindungen" MnLL' ($\text{L} = \text{HMDS}$, $\text{L}' = -\text{Cl}$, $-\text{NO}_3$, $-\text{C}_4\text{H}_9$ und $-\text{O}^t\text{C}_4\text{H}_9$; bzw. $\text{L} = -\text{Cl}$, $\text{L}' = -\text{O}^t\text{C}_4\text{H}_9$ und $-\text{DTBP}$) wurde eine neue Substanzklasse geschaffen, in der die Eigenschaften der Produkte stark mit der Art der Liganden L und L' variieren.
- B 8. Bei der Dotierung vorbehandelter Silicagele (siehe oben) mit $\text{Mn}(\text{HMDS})_2 \cdot 2\text{THF}$ (THF = Tetrahydrofuran) konnten die Oberflächenstrukturen $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Mn}-\text{HMDS}$ und $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Mn}-\text{O}-\text{Si}\equiv$ durch geeignete thermische Behandlung isoliert werden. Bei der Verwendung von $\text{Mn}(\text{HMDS})_2$ war die Umsetzung mit den Silanolgruppen des Trägers nicht vollständig, sodaß neben den Oberflächenverbindungen noch physisorbierte Spezies berücksichtigt werden mußten.
- B 9. In der Oberflächenverbindung $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Mn}-\text{HMDS}$ ließ sich $-\text{HMDS}$ gegen andere Liganden ($-\text{OH}$, $-\text{OCH}_3$) austauschen.
- B10. Die nichtwäßrig dotierten Kontakte zeigen aufgrund des Vorliegens koordinativer Lücken an allen Oberflächenstrukturen ($\text{KZ} = 2 - 4$) eine um den Faktor 20 ($\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Mn}-\text{HMDS}$) bis 50 ($\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Mn}-\text{Cl}$) größere Koordination und Polymerisation von Äthylen als die wäßrig dotierten. Die Verbindung $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Mn}-\text{O}-\text{Si}\equiv$ bildet mit Äthylen einen Komplex im Molverhältnis 1:1.
- B11. Bei der Reaktion von Sauerstoff bzw. Äthylen mit der Oberflächenstruktur $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Mn}-\text{L}$, mit $\text{L} = \equiv\text{Si}-\text{O}-$, $-\text{HMDS}$, $-\text{Cl}$, $-\text{OH}$ und $-\text{OCH}_3$ konnte eine deutliche Abhängigkeit des Umsatzes von der Art des Liganden L festgestellt werden. Dabei steigern elektronenschiebende Substituenten ($-\text{HMDS}$) die Donor-Fähigkeit des Mangans (Zunahme des O_2 - und Verminderung des Äthylen-Umsatzes), während elektronenanziehende Liganden ($\equiv\text{Si}-\text{O}-$, $\text{Cl}-$, $-\text{OH}$ und $-\text{OCH}_3$) die Akzeptoreigenschaften des Metallzentrums verbessern (Steigerung der Äthylen-Adsorption und Verringerung des Sauerstoff-Umsatzes).

- B12. Parallel zur Steigerung der Äthylen-Aufnahme erfolgt eine Stärkung der Metall-Olefin-Bindung: während der Äthylen-Komplex des $\equiv\text{Si-O-Mn-HMDS}$ durch zweistündiges Evakuieren wieder zerstört wird, ist der 1:1-Komplex des $\equiv\text{Si-O-Mn-O-Si}\equiv$ vakuumstabil.
- B13. Der Einfluß sterischer Faktoren auf die Koordination von reaktiven Molekülen wird daran deutlich, daß nach der Entfernung der das Reaktionszentrum der Struktur $\equiv\text{Si-O-Mn-HMDS}$ abschirmenden, trägergebundenen Trimethylsilylgruppen (siehe ABB. 40a, S. 163) sich der Äthylen-Umsatz um etwa 20% erhöht.

Es erwies sich also als möglich, koordinativ ungesättigte Oberflächenverbindungen des Mangans in der Oxidationsstufe +2 insbesondere durch Dotierung mit Silylamiden und "Hemi-Verbindungen" aus nichtwäßrigen Lösungsmitteln herzustellen. Die an einem Mangan-Zentrum auf der Oberfläche ablaufenden Reaktionen sind stark von sterischen und elektronischen Faktoren der Umgebung der aktiven Spezies abhängig, wobei der Zahl und der relativen Elektronenanziehung der Liganden in der ersten Koordinationssphäre besonderes Gewicht zukommt.

4. Experimenteller Teil

4.1. Reinigung von Gasen, Lösungsmitteln und anderen Reagenzien

Bis auf wenige Ausnahmen erwiesen sich alle in dieser Arbeit hergestellten Verbindungen als extrem sauerstoff- und hydrolyseempfindlich. Sämtliche

Operationen mußten daher unter vollständigem Ausschluß von Sauerstoff und Feuchtigkeit durchgeführt werden.

Argon, Sauerstoff, Kohlenmonoxid, Wasserstoff, Stickstoff, Äthylen und Acetylen wurden mit Magnesiumperchlorat, Ammoniak und die Stickstoffoxide mit aktiviertem Molekularsieb 4 Å von Feuchtigkeit befreit.

Zur Entfernung des Sauerstoffs wurden die nicht polymerisierbaren Gase über einen Cr(II)-Kontakt (152), Äthylen und Acetylen über einen Mn(II)-Kontakt (153) geleitet.

Pentan, Benzol, Cyclohexan und Äther wurden mit aktiviertem Molekularsieb von Wasser Spuren gereinigt. Die Lösungsmittel wurden in einem Vorratskolben (ABB. 45) über Cr(II)-Kontakt aufbewahrt, der bei der Entnahme den gelösten Sauerstoff entfernte.

Tetrahydrofuran wurde in einem Schlenk-Kolben über Cr(II)-Kontakt aufbewahrt. Die Verwendung der in ABB. 45 gezeigten Vorrichtung war nicht möglich, da THF an der Oberfläche des Katalysators polymerisierte und die Säule verstopfte.

Pyridin, t-Butylcyanid und die zur Darstellung der Alkoxide verwendeten Alkohole wurden nach bekannten Methoden (154) gereinigt und in Schlenkrohren über Cr(II)-Kontakt aufbewahrt, um den gelösten Sauerstoff sowie Spuren von Wasser zu entfernen.

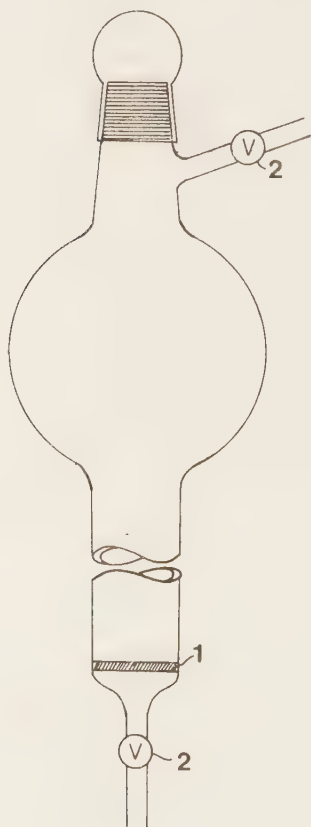


ABB. 45 Vorratsgefäß für sauerstofffreie Lösungsmittel

1: Glasfritte G1

2: Teflonhähne

4.2. Vorbehandlung der Kieselgele

500 g des Silicagels wurden mit 1,5 lit. 10%iger HCl p.A. etwa 1 h bei schwachem Sieden verrührt. Danach wurde über eine Glasfritte abgesaugt, das Gel mit heißem Wasser aufgenommen und erneut eine Stunde gekocht. Danach wurde wieder abgesaugt und solange mit destilliertem Wasser gewaschen, bis im Filtrat kein Chlorid mehr nachgewiesen werden konnte. Getrocknet wurde 20 Stunden bei 120 °C, 20 Torr.

Das gereinigte Silicagel wurde für die Dotierung aus nichtwässrigen Lösungsmitteln verschieden stark dehydroxyliert. Dafür wurde der Träger in ein Drehrohr überführt und fünf Stunden unter Argon auf 200, 400, 600 und 800 °C erhitzt. Diese Proben wurden in Schlenkkolben unter trockenem Argon aufbewahrt.

Aluminium- und Magnesiumoxid wurden nicht vorbehandelt.

4.3. Herstellung des "gleichbehandelten Trägers"

100 g Kieselgel wurden mit 200 ml Wasser (bzw. 200 ml verdünnter Salpetersäure vom pH 0,5 bei Vergleich mit den HMnO_4 -dotierten Produkten) aufgeschlämmt und durchliefen danach die gleiche Behandlung wie die dotierten Gele. Die so erhaltenen Substanzen dienten als Referenz bei den Adsorptionsversuchen und bei der Aufnahme von Spektren der Oberflächenverbindungen.

4.4. Dotierung der Träger aus wässriger Lösung

4.4.1. Darstellung von Übermangansäure

4.4.1.1. mittels Ionenaustauscher

Mit den Kationen-Austauscherharzen Dowex 50 (Dow Chemical Corp.) und Lewatit S 1080 (Merck) wurden nach Vorschrift (155) zwei Austauschersäulen in der H^+ -Form hergestellt. Eine 5%ige KMnO_4 -Lösung wurde langsam auf den Säulenkopf aufgetropft. Beim Durchlaufen des Austauscherbetts bildeten sich in der Füllung Risse und Gasblasen. Gleichzeitig überzogen sich die Harzkügelchen mit einer dünnen Schicht von Braunstein.

Es wurde jeweils eine mittlere HMnO_4 -Fraktion verwendet.

4.4.1.2. über Mn_2O_7

6 g Mn_2O_7 wurden nach Vorschrift (27) hergestellt und tropfenweise unter Eiskühlung und starkem Rühren in 200 ml dest. Wasser eingetragen.

4.4.1.3. aus Bariumpermanganat

35,382 g $\text{Ba}(\text{MnO}_4)_2$ (Fa. Roth, Gehalt (colorimetrisch) > 99%) wurden in 100 ml dest. Wasser gelöst und mit 50 ml einer 1,886 m Schwefelsäure versetzt. Der Bariumsulfat-Niederschlag wurde abzentrifugiert und die Lösung auf 200 ml aufgefüllt.

4.4.2. Dotierung mit Übermangansäure

100 g gereinigtes Silicagel Merck 7733 wurden mit 200 ml einer der unter 4.4.1.1. bis 4.4.1.3. beschriebenen Lösungen versetzt und 1/2 Stunde unter gelegentlichem Umrühren stehengelassen. Anschließend wurde über eine Porzellanfritte die überschüssige Lösung abgesaugt und das Material auf der Fritte zwei Stunden vorgetrocknet.

4.4.3. Dotierung mit Mangan(II)verbindungen

4.4.3.1. Methode A

Zur Herstellung eines 1 (3;5)%ig dotierten Produkts benötigt man eine Mn^{2+} -Lösung der Konzentration 0,27 (0,84; 1,40) Mol/lit.

100 g des Trägers wurden mit 200 ml Lösung versetzt und wie unter 4.4.2. beschrieben weiterbehandelt.

4.4.3.2. Methode B

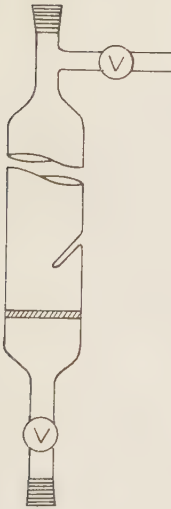
Die berechnete Menge an Mangan-Verbindung wurde in dest. Wasser gelöst und mit dem Träger versetzt. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer bei vermindertem Druck (etwa 20 Torr) und Raumtemperatur abgezogen.

4.4.4. Trocknung des dotierten Trägers

Die Trocknung des dotierten Gels erfolgte im Trockenschrank unter den im Text angegebenen Bedingungen.

4.4.5. Aktivierung und Reduktion

Der getrocknete Kontakt wurde in einen Wirbelbettreaktor überführt, unter strömendem Sauerstoff auf die Aktivierungstemperatur aufgeheizt und für die angegebene Zeit bei dieser Temperatur belassen. Anschließend wurde 3 min mit Argon gespült und unter Kohlenmonoxid die Reduktionstemperatur eingestellt. Der reduzierte Kontakt wurde unter Argon auf Raumtemperatur abgekühlt.



1 Glasfritte G1

2 Fühler für Thermoelement

ABB. 46 Wirbelbettreaktor

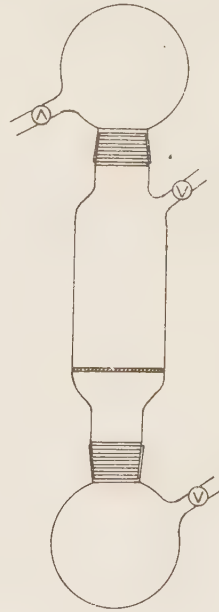


ABB. 47 Schlenk-Apparatur zum Abtrennen von Niederschlägen unter Inertgasbedingungen

4.4.6. Darstellung von feinverteiltem MnO auf Silicagel

36 g $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ wurden in 100 ml Wasser gelöst und durch Spülen mit Argon sauerstofffrei gemacht. Dann wurden 46 g Silicagel Merck 7733 zugegeben und 1/2 Stunde stehengelassen. Nach dem Absaugen über eine Schlenk-Apparatur (siehe ABB. 47) wurde eine O_2 -freie Lösung von 11 g $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ in 100 ml Wasser zugesetzt, worauf sich an der Geloberfläche ein Niederschlag von Mangan(II)carbonat bildete. Dieser wurde solange mit O_2 -freiem Wasser gewaschen, bis im Filtrat kein Nitrat mehr nachgewiesen werden konnte. Das Produkt wurde 1 Stunde bei Raumtemperatur am Hochvakuum getrocknet und schließlich bei $370^\circ\text{C}/10^{-4}$ Torr innerhalb von 5 Stunden zu MnO/SiO_2 zersetzt.

Analyse: Mn = 2,75%; Mn^{2+} = 2,69%

4.5. Darstellung von MnO

$\text{MnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (PCR Inc.) wurde unter Hochvakuum bei 130°C entwässert, bis keine Gewichtsveränderung mehr festzustellen war. Anschließend wurde die Probe 10 Stunden bei $330^\circ\text{C}/10^{-4}$ Torr zersetzt. Das Produkt war graugrün und pyrophor.

Analyse: $\text{Mn}_{\text{gef}} = 76,9\%$; $\text{Mn}_{\text{ber}} = 77,5\%$

4.6. Reaktion der Oberflächenverbindungen mit Gasen

4.6.1. Umsetzung mit nichtpolymerisierbaren Gasen

4.6.1.1. Gravimetrisches Verfahren

Der Kontakt wurde unter Argon in ein Schlenkrohr mit Teflon-Hahnküken⁺⁾ gebracht, auf 0,1 Torr evakuiert und ausgewogen. Dann wurde die Reaktionstemperatur eingestellt und das gereinigte Reaktionsgas zugegeben. Nach Ablauf der Reaktionszeit wurde erneut auf 0,1 Torr evakuiert und bei Raumtemperatur zurückgewogen.

Die Ergebnisse wurden gegebenenfalls um einen Blindwert korrigiert, den man unter identischen Bedingungen an gleichbehandeltem Träger erhielt.

⁺⁾ um Fehler durch beim Evakuieren fortgerissenes Schliff-Fett zu vermeiden

4.6.1.2. Volumetrisches Verfahren

Die volumetrische Apparatur ist in ABB. 48 skizziert.

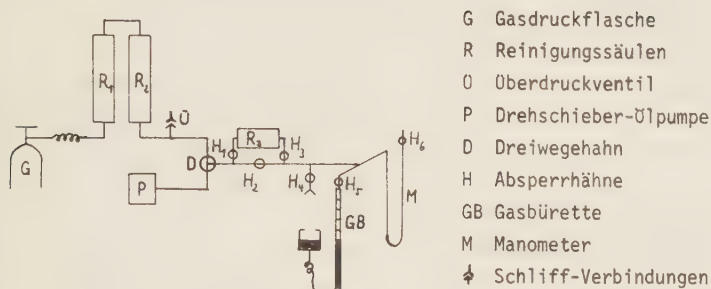


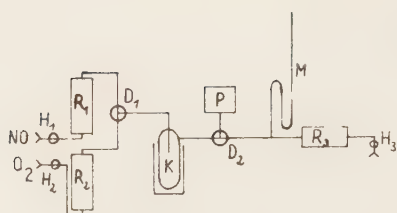
ABB. 48 Volumetrische Reaktionsapparatur

Zunächst wurde die Apparatur durch mehrmaliges Evakuieren und Spülen mit Argon von Sauerstoff befreit. Dann wurde mit Argon das "Totvolumen" zwischen H_4 und der Kontaktoberfläche bestimmt. Nach erneutem Evakuieren wurde dann das Reaktionsgas auf die Probe gegeben und die Volumendifferenz als Funktion der Zeit und der Temperatur gemessen.

(Blindwertkorrektur wie in 4.6.1.1.)

4.6.1.3. Adsorption von NO_2

NO_2 wurde durch Reaktion gleicher Mengen Stickstoffmonoxid und Sauerstoff bei Raumtemperatur hergestellt, anschließend bei -50°C zu einem farblosen Feststoff kondensiert und durch mehrstündiges Pumpen von flüchtigen Verunreinigungen befreit. Die Umsetzung mit der Mangan(II)-Oberflächenverbindung wurde in der in ABB. 49 skizzierten Apparatur vorgenommen.



Bedeutung der Symbole wie in
ABB. 48

K. Kühlfalle

ABB. 49 Apparatur für die Umsetzung mit NO_2

4.6.2. Umsetzung mit Äthylen

4.6.2.1. Umsetzung unter erhöhtem Druck

5 g Katalysator (1,10 Gew% Mn auf Silicagel Merck 7733) werden unter Luftausschluß in eine dünnwandige Glasampulle eingeschmolzen, die anschließend auf den Boden eines Autoklaven gebracht wird. Das Druckgefäß wird durch Spülen mit Argon von Sauerstoff befreit. Dann werden 50 ml abs., luftfreies Cyclohexan zugesetzt und der Autoklav unter Durchleiten von gereinigtem Äthylen verschlossen. Man steigert den Äthylendruck auf 30 atm⁺), wobei die Glasampulle zerstört wird. Dann erhitzt man unter Rühren (Magnetrührer) auf 100 °C. Nach 20 h läßt man abkühlen, bläst das überschüssige Äthylen ab und überführt den Autoklaveninhalt in einen Rundkolben. Das Cyclohexan wird abgezogen, der Rückstand in eine Extraktionshülse gebracht und in einer Soxhlet-Apparatur 5 h mit Toluol extrahiert. Durch Abdestillieren des Lösungsmittels erhält man das Polyäthylen als farblosen Rückstand.

⁺) zur Reinigung von Äthylen unter 30 atm Druck wurde ein 200 ml Autoklav, gefüllt mit reduziertem Mn-Kontakt, verwendet.

4.6.2.2. Polymerisation in der IR-Küvette

20 mg Aerosil⁺) (Degussa) werden zu einer Tablette gepreßt und mit einer Mangan(II)nitratlösung wie in 4.4.3.1. dotiert. Man überführt die Tablette in eine speziell konstruierte IR-Küvette (siehe ABB. 50), aktiviert und reduziert bei 400 °C jeweils 15 min und läßt unter Argon abkühlen. Anschließend wird das Schutzgas gegen Äthylen ausgetauscht, nach 30 min wieder mit Argon gespült und das Infrarotspektrum im Bereich 4000 - 2000 cm⁻¹ aufgenommen.

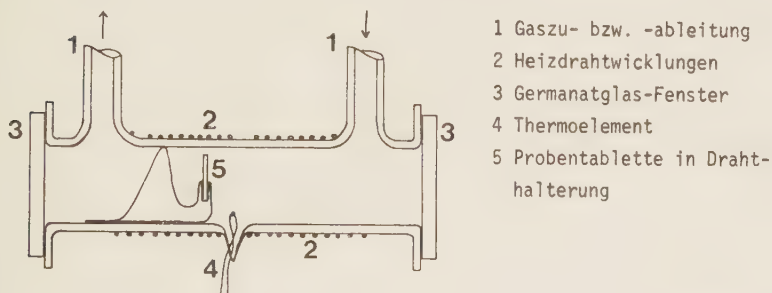


ABB. 50 IR-Küvette

4.6.2.3. Umsetzung in der Umwälzapparatur

Die Umwälzapparatur besteht aus einem Test- und einem Vergleichskreis, die durch ein Differenzmanometer verbunden sind (ABB. 51).

In den Testkreis wird eine Säule mit 200 g reduziertem Mangankontakt (Trägergel: Schuchardt SI 155, Metallgehalt: 3,94 Gew%, T_{akt} : 250 °C, T_{red} : 400 °C), in den Vergleichskreis eine Säule mit gleichbehandeltem Kieselgel SI 155 eingebaut. Das gesamte System wird durch wiederholtes Evakuieren und Spülen mit Argon von Sauerstoff befreit. Anschließend wird mit Sauerstoff-freiem Äthylen beschickt und ein Überdruck von 50 Torr eingestellt. Nun werden die Membranpumpen (Heidolph Mp I)

⁺) Silicagel Merck 7733 ist wegen der geringen mechanischen Stabilität der Tabletten weniger geeignet.

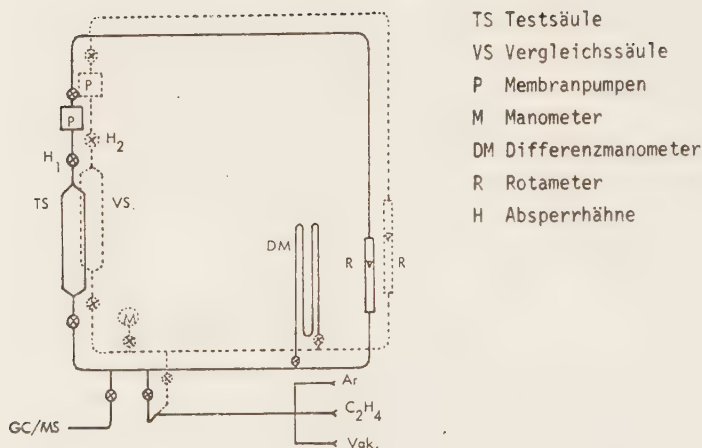


ABB. 51 Umwälzapparatur

eingeschaltet und mit Hilfe der Hähne H_1 und H_2 in beiden Kreisen die gleiche Strömungsgeschwindigkeit (200 ml/min) eingestellt. Der Druckabfall im Testsystem, korrigiert um den Druckabfall im Vergleichssystem, kann am Differenzmanometer abgelesen werden.

Das Gesamtvolumen des Testkreises im Betriebszustand betrug 2,84 lit, das Volumen des Vergleichskreises 2,91 lit.

4.6.2.4. Reaktion bei +100 °C

Die Umsetzung wurde in der volumetrischen Apparatur (ABB. 48) bei einem Druck von 770 Torr mit einer Einwaage von 17,773 g vorgenommen. Die erhaltenen Werte wurden um den "Trägeranteil" korrigiert und auf Normalbedingungen umgerechnet.

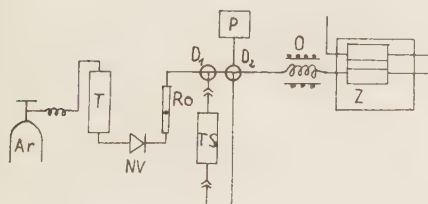
4.6.3. Umsetzung mit Acetylen

Die Apparatur war dieselbe wie in 4.6.2.3. Das Acetylen wurde zunächst durch eine Kühlfalle (-50°C) geleitet, um Acetondämpfe zu entfernen, dann an einem Mn(II) -Kontakt von Sauerstoff befreit und anschließend in die Umwälzapparatur eingebracht.

4.6.4. Bestimmung des Sauerstoffpartialdrucks in Gasen

4.6.4.1. in nichtpolymerisierbaren Gasen

Die Bestimmung des O_2 -Restgasdrucks erfolgte mit einer kommerziellen Zirkondioxid-Zelle (Gerät "endOmess" der Fa. Friedrichsfeld). Die Apparatur ist in ABB. 52 skizziert.



Bedeutung der Symbole wie in ABB. 48

Ar Argon-Zylinder

T Trockensäule

NV Nadelventil

Ro Rotameter

TS Testsäule

O Ofen

Z Zirkondioxid-Zelle

ABB. 52 Apparatur zur Bestimmung des Sauerstoffpartialdrucks in Gasen

Als Testgas wurde Reinstargon (Fa. Linde) mit O_2 -Gehalten von etwa 50 ppm verwendet. Alle Gasleitungen wurden in V2A-Stahl ausgeführt. Als Referenzgas für die O_2 -Zelle diente Luft (1 atm). Vor der Messung wurde die gesamte Apparatur evakuiert, ausgeheizt und 1 h mit Argon gespült.

Bei einer Strömungsgeschwindigkeit $>80 \text{ ml/min}$ machten sich Fehler durch zu starken Wärmeabtransport aus der Meßzelle ($T_{\text{Zelle}} = 735^{\circ}\text{C}$) bemerkbar. Diese Störung ließ sich durch Vorheizen des Testgases vor dem Eintritt in die Zelle auf 400°C beseitigen.

Eine Beeinflussung des Meßergebnisses durch reduzierende Verunreinigungen (z.B. CO , H_2) oder durch Erhöhung des O_2 -Anteils im Testgas auf 1000 ppm konnte nicht festgestellt werden.

Der Absolutfehler der $\log p_{O_2}$ -Bestimmung betrug $\pm 0,3$; die Reproduzierbarkeit war besser als $\pm 0,2$.

4.6.4.2. in Äthylen

Der O_2 -Gehalt in Äthylen wurde in einer galvanischen Zelle (ABB. 53) (156) gemessen.

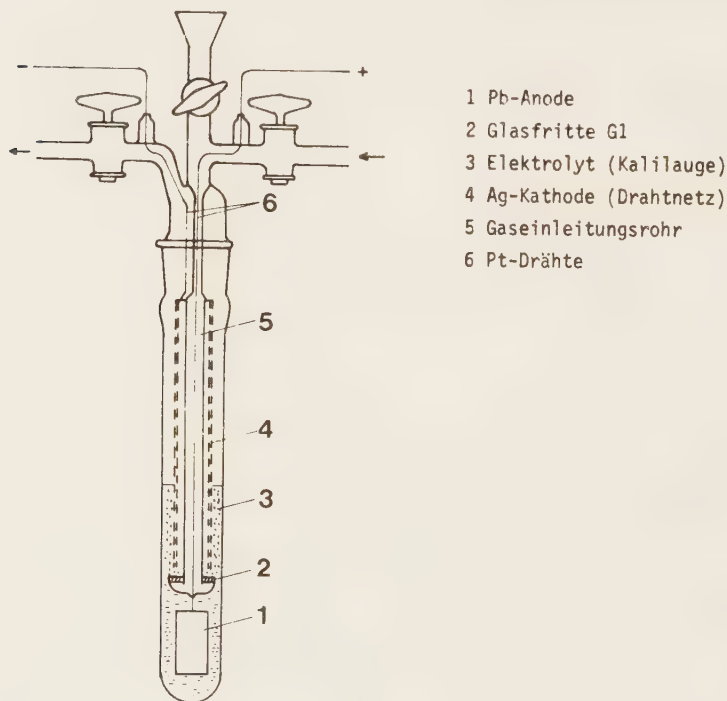


ABB. 53 Galvanische Zelle zur Messung des Sauerstoffpartialdrucks

Die verwendete Apparatur entspricht - bis auf den Wegfall von Trockensäule und Ofen - der in ABB. 52 skizzierten.

Die Stromausbeute bei direktem Anschluß eines Mikroamperemeters von 100Ω Widerstand betrug $18 \mu A/ppm O_2$.

Die Kalibrierung der Meßapparatur erfolgte durch Erzeugen einer bekannten Konzentration an Sauerstoff in einem Trägergas (Argon) mittels einer elektrolytischen Zelle (ABB. 54)(157) (Elektrolyt: Kalilauge).

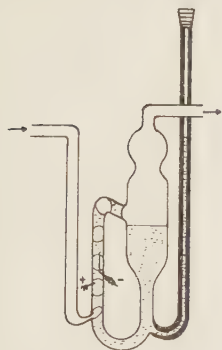


ABB. 54 Elektrolytische Zelle zur Erzeugung von Sauerstoff

4.7. Darstellung von $\text{Mn}(\text{HMDS})_2$

4.7.1. Entwässerung von $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Die Entwässerung wurde nach Vorschrift (122) in drei Stufen durchgeführt:

- (i) $55^\circ\text{C}/1\text{ h}/10^{-4}\text{ Torr: MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{MnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O}$
- (ii) $135^\circ\text{C}/1\text{ h}/10^{-4}\text{ Torr: MnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{MnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$
- (iii) $210^\circ\text{C}/5\text{ h}/10^{-4}\text{ Torr: MnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{MnCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$

Eingesetzt wurden 330 g (1,67 Mol) feinpulverisiertes Ausgangsmaterial.

In der Kühlfalle konnten 119 g H_2O = 99,2% d.Th. aufgefangen werden.

Analyse: $\text{Mn}_{\text{gef}} = 43,4\%$ ($\text{Mn}_{\text{ber}} = 43,7\%$), $\text{Cl}_{\text{gef}} = 55,7\%$ ($\text{Cl}_{\text{ber}} = 56,3\%$)

4.7.2. Darstellung von $\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{THF}$

28,1 g (0,223 Mol) MnCl_2 wurden unter Argon zu 250 ml THF gegeben. Beim fünfstündigen Kochen am Rückfluß bildete sich in einer heterogenen Reaktion ein schwach rosafarbenes, voluminöses Produkt, das in THF unlöslich ist.

Analyse der bei $25^\circ\text{C}/10^{-3}\text{ Torr}$ 1 h getrockneten Verbindung:

$\text{Mn} = 20,1\%$; $\text{Cl} = 26,0\%$

Berechnet für $\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{THF}$: $\text{Mn} = 20,3\%$; $\text{Cl} = 26,3\%$

4.7.3. Darstellung von LiHMDS

93 ml (0,446 Mol) Hexamethyldisilazan wurden unter Argon mit 150 ml THF versetzt. Zu diesem Gemisch wurden 190 ml einer 20%igen Lösung von Butyllithium in Hexan so schnell zugetropft, daß die Lösung bei schwachem Sieden gehalten wurde. Nach beendeter Zugabe wurde noch solange am Rückfluß gekocht, bis sich kein Butan mehr entwickelte.

Farbe der Lösung: goldgelb; bei Anwesenheit von Oxidationsprodukten
rotbraun,

4.7.4. Reaktion von $\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{THF}$ mit LiHMDS

Eine Suspension von $\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{THF}$ in THF wurde zu der in 4.7.3. beschriebenen Lösung gegeben, wobei sich der blaßrosafarbene Niederschlag auflöste. Nach fünfstündigem Kochen am Rückfluß hatte sich das Reaktionsgemisch orange gefärbt, außerdem war ein weißer Niederschlag (LiCl) ausgefallen. Nach dem Abziehen der Lösungsmittel wurde mit 200 ml Cyclohexan aufgenommen und über eine G4-Schlenkfritte (siehe ABB. 47) abgesaugt, um das Alkalihalogenid quantitativ abzutrennen. Anschließend wurde das Cyclohexan im Vakuum abgezogen.

Der nach dem Entfernen des Lösungsmittels verbleibende Rückstand wurde im Hochvakuum destilliert. Dabei ging bei $75^\circ\text{C}/10^{-3}$ Torr ein gelbes Produkt als Vorlauf über.

Analyse: Mn = 10,6%; N = 5,2%; Si = 21,88%; C = 45,89%; H = 9,82% ⁺⁾
berechnet für $\text{Mn}(\text{HMDS})_2 \cdot 2\text{THF}$

Mn = 10,6%; N = 5,4%; Si = 21,6%; C = 46,3 %; H = 10,0%

Die Hauptfraktion (65,6 g) destillierte als rosafarbene Flüssigkeit bei $88^\circ\text{C}/10^{-3}$ Torr.

Analyse: Mn = 12,6%; N = 6,15%; Si = 24,8%; C = 43,0%; H = 9,96%
berechnet für $\text{Mn}(\text{HMDS})_2 \cdot \text{THF}$:

Mn = 12,3%; N = 6,36%; Si = 25,1%; C = 42,9%; H = 9,90%

⁺⁾ die C, H, N und Si -Analysen wurden vom Mikroanalytischen Laboratorium A. Bernhardt, 5251 Elbach, ausgeführt.

Die Substanzen wurden vor der Analyse durch eine weitere Destillation sowie durch Umkristallisieren aus Pentan gereinigt.

Gesamt-Ausbeute: 74,8 g = 75% d.Th.

4.7.5. Darstellung von THF-freiem $\text{Mn}(\text{HMDS})_2$

$\text{Mn}(\text{HMDS})_2 \cdot \text{THF}$ wurde in einem Schlenkrohr unter Durchleiten von Argon 1 h auf 120 °C erhitzt. Zurück blieb ein rosafarbenes Pulver.

Analyse: Mn = 14,4%; N = 7,23%; Si = 29,6%; C = 38,3% H = 9,48%

berechnet für $\text{Mn}(\text{HMDS})_2$:

Mn = 14,6%; N = 7,46%; Si = 29,9%; C = 38,4%; H = 9,66%

4.7.6. Darstellung von $\text{Mn}(\text{HMDS})_2 \cdot 2\text{L}$

4.7.6.1. L = THF

2 g $\text{Mn}(\text{HMDS})_2$ wurden mit 50 ml THF versetzt und die gelbe Lösung mehrere Stunden gerührt. Anschließend wurde das überschüssige THF abgezogen und der Rückstand zweimal aus Pentan umkristallisiert.

Blaßgelbe Kristalle

Analyse: Mn = 10,6%; N = 5,28%; Si = 21,75%; C = 45,92%; H = 9,85%

4.7.6.2. L = Pyridin

2,5 g $\text{Mn}(\text{HMDS})_2$ wurden in 20 ml Pentan gelöst und tropfenweise mit Pyridin versetzt. Dabei erfolgte ein Farbumschlag von blaßrosa nach gelbgrün; bei Zugabe der stöchiometrischen Menge fiel unter gleichzeitiger starker Erwärmung ein gelber Niederschlag aus, der aus Pentan umkristallisiert und 1 h bei Raumtemperatur und 10^{-3} Torr getrocknet wurde.

Analyse: Mn = 10,5%; N = 10,3%; Si = 20,7%; C = 49,0%; H = 8,55%;

berechnet für $\text{Mn}(\text{HMDS})_2 \cdot 2\text{py}$

Mn = 10,3%; N = 10,5%; Si = 21,0%; C = 49,5%; H = 8,64%

4.7.6.3. L = t-Butylcyanid

Vorgehen wie unter 4.7.6.2. Aus der gelben Lösung fallen erst beim längeren Stehenlassen bei -10 °C große farblose Kristalle aus. Trocknungsbedingungen wie unter 4.7.6.2.

Analyse: Mn = 10,1%; N = 10,14%; Si = 21,1%; C = 48,5%; H = 9,75%
berechnet für $\text{Mn}(\text{HMDS})_2 \cdot 2\text{tBuCN}$:

Mn = 10,2%; N = 10,3%; Si = 20,7%; C = 48,8%; H = 10,0%

4.7.6.4. L = Benzol

3,8 g $\text{Mn}(\text{HMDS})_2$ wurden in Benzol gelöst und 3 h am Rückfluß gekocht. Dabei änderte sich die Farbe der Lösung von braunorange nach gelb. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels wurde mit wenig Pentan aufgenommen. Aus dieser Lösung fiel beim Abkühlen auf -15°C ein feinkristalliner gelber Niederschlag aus. Trocknungsbedingungen wie unter 4.7.6.2.

Analyse: Mn = 10,1%; N = 5,35%; Si = 21,43%; C = 53,9%; H = 9,2%
berechnet für $\text{Mn}(\text{HMDS})_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$:

Mn = 10,3%; N = 5,27%; Si = 21,12%; C = 54,2%; H = 9,09%

4.7.7. Darstellung von $\text{MnCl}_2 \cdot 1/2\text{Et}_2\text{O}$

11,7 g (0,093 Mol) Mangan(II)chlorid werden unter Argon mit 250 ml Äther versetzt und 5 Tage bei Raumtemperatur gerührt. Es bildet sich ein blaß-rosa gefärbter voluminöser Niederschlag, von dem ein kleiner Teil abfiltriert und bei Raumtemperatur mittels Durchleiten von Argon getrocknet wurde.

Analyse: Mn = 34,6%; Cl = 44,7%

berechnet für $\text{MnCl}_2 \cdot 1/2\text{Et}_2\text{O}$:

Mn = 33,7%; Cl = 43,5%

4.7.8. Umsetzung von $\text{MnCl}_2 \cdot 1/2\text{Et}_2\text{O}$ mit LiHMDS

LiHMDS wurde wie in 4.7.3. beschrieben dargestellt, wobei THF durch Diäthyläther ersetzt wurde. Die farblose Verbindung ist in Äther nur wenig mit grüner Farbe löslich. Nach der Zugabe der Halogenid-Suspension wurde 5 Tage bei Raumtemperatur gerührt. Während dieser Zeit veränderte sich die Farbe der Lösung nach orange. Weiterverarbeitung wie unter 4.7.4.

Ausbeute: 6,7 g = 18% d.Th.

Analyse: Mn = 14,0%; N = 6,9%

berechnet für $\text{Mn}(\text{HMDS})_2 \cdot 0,3\text{THF}$

Mn = 13,8%; N = 7,05%

4.8. Darstellung der Alkoxide

4.8.1. Allgemeine Vorschrift

$\text{Mn}(\text{HMDS})_2$ wurde in Pentan gelöst (Konzentration etwa 0,5 m) und mit einem 5%igen Überschuß über die stöchiometrische Menge an dem entsprechenden Alkohol (gelöst in Pentan bzw. Benzol) versetzt. In einer exothermen Reaktion bildete sich ein Niederschlag des Alkoxids, der über eine Schlenkfritte abgesaugt und mit Pentan bzw. Benzol gewaschen wurde.

Bei gelartigen Alkoxiden wurde das Lösungsmittel durch mehrtägiges Erhitzen auf 60 °C unter Hochvakuum abgezogen.

Zur Analyse wurde die Verbindung 1 h bei Raumtemperatur und 3 h bei 60 °C im Hochvakuum getrocknet.

4.8.2. Versuche zur Darstellung THF-kordinierter Alkoxide

$\text{Mn}(\text{HMDS})_2 \cdot 2\text{THF}$ wurde in THF gelöst (Konzentration wie unter 4.8.1.) und mit der stöchiometrischen Menge des entsprechenden Alkohols (gelöst in THF) versetzt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung 2 Tage bei 50 °C gerührt. Aufarbeitung wie unter 4.8.1.

Die mit den Methoden 4.8.1. und 4.8.2. erzielten Ausbeuten lagen zwischen 84 und 93% d.Th.

4.8.3. Darstellung von Alkoxiden mit kurzen C-Ketten aus solchen mit langen C-Ketten

1 - 2 g $\text{Mn}(\text{OC}_{10}\text{H}_{21})_2$ wurden mit 50 ml Methyl- bzw. Äthylalkohol versetzt und 3 Tage bei Raumtemperatur gerührt. Der Rückstand wurde abgetrennt, mit Alkohol und Pentan gewaschen und getrocknet.

TABELLE 41
Analysendaten der Alkoxide

Verbindung	Mn %		C %		H %		Darstellungsmethode
	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	
$\text{Mn}(\text{OCH}_3)_2$	46,95	46,3	20,5	20,0	5,13	5,02	4.8.1., 4.8.3. +)
$\text{Mn}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	37,88	37,6	33,12	32,86	6,95	6,78	4.8.1., 4.8.2., 4.8.3.
$\text{Mn}(\text{O}^+\text{C}_3\text{H}_7)_2$	31,74	31,6	41,64	41,46	8,15	8,08	4.8.1., 4.8.2.
$\text{Mn}(\text{O}^+\text{C}_4\text{H}_9)_2$	27,31	27,2	47,76	47,62	9,02	8,97	4.8.1.
$\text{Mn}(\text{O}^+\text{C}_4\text{H}_9)_2$	27,31	27,2	47,76	47,51	9,02	8,93	4.8.1., 4.8.2.
$\text{Mn}(\text{O}^+\text{C}_5\text{H}_{11})_2$	23,97	23,6	52,4	52,08	9,68	9,62	4.8.1., 4.8.2.
$\text{Mn}(\text{O}^{\text{neO}}\text{C}_5\text{H}_{11})_2$	23,97	23,7	52,4	52,17	9,68	9,51	4.8.1.
$\text{Mn}(\text{OC}_6\text{H}_{13})_2$	21,35	20,9	56,02	55,49	10,21	9,04	4.8.1.
$\text{Mn}(\text{OC}_8\text{H}_{17})_2$	17,53	17,3	61,32	61,12	10,94	10,79	4.8.1.
$\text{Mn}(\text{OC}_{10}\text{H}_{21})_2$	14,91	14,8	65,04	64,68	11,38	11,21	4.8.1.
$\text{Mn}(\text{OC}_{18}\text{H}_{37})_2$	9,25	9,07	72,80	72,51	12,56	12,39	4.8.1.

Fortsetzung TAB. 41

Mn(OC ₆ H ₅) ₂	22,78	22,8	59,77	59,38	4,18	4,40	4.8.1.
Mn(OC ₂ H ₅) ₂	20,42	20,4	62,46	62,31	5,24	5,42	4.8.1.
Mn(DTBP) ₂	11,8	11,7	72,20	72,17	9,09	9,01	4.8.1.
Mn(DTBP) ₂ 2THF	9,03	8,94	70,93	70,25	9,52	9,44	4.8.2.
Mn(TTBP) ₂ 2THF	7,61	7,55	73,23	72,54	10,26	10,08	4.8.2.
Mn(OC ₃ F ₆ H) ₂	14,13	15,0					4.8.1.
Mn(OC ₆ F ₅) ₂ ++)	13,05	13,3	34,23	33,95			4.8.1.

+) Mn(OC₃H₇)₂ wurde außerdem nach der Vorschrift von Adams et al. (112) hergestellt

++) F_{ber} = 45,12%; F_{gef} = 45,00%

Unterschiedliche Darstellungsmethoden führten, wo nicht anders angemerkt, zu identischen Produkten.

4.9. Darstellung von Hemi-Verbindungen

4.9.1. Darstellung von Cl-Mn-HMDS

4.9.1.1. aus $\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{THF}$ und LiHMDS

Zu 0,43 Mol $\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{THF}$ in 500 ml THF werden 0,43 Mol LiHMDS in THF/Hexan getropft. Nach 48-stündiger Reaktion hatte sich eine klare, orange-rote Lösung gebildet. Die Lösungsmittel wurden abgezogen und das zurückbleibende Öl mit zweimal 50 ml eiskaltem Pentan extrahiert.

Aus dem Extrakt wurde das Pentan abgezogen und der Rückstand im Hochvakuum destilliert. Als Produkt wurde $\text{Mn}(\text{HMDS})_2 \cdot 2\text{THF}$ in einer Ausbeute von etwa 20% erhalten.

Analyse: Mn = 10,9%; N = 5,2%

Der ockerfarbene Rückstand der Pentan-Extraktion wurde mit 500 ml Benzol versetzt und 15 h gerührt. Dabei ging das Reaktionsprodukt in Lösung und konnte vom LiCl durch Filtration über eine G4-Schlenkfritte getrennt werden. Nach Abziehen des Benzols blieb ein gelbbraunes zähes Öl zurück. Eine Probe dieser Substanz wurde mit Pentan ausgewaschen und bei Raumtemperatur im Hochvakuum 2 h getrocknet.

Analyse: Mn = 16,9%; Cl = 12,3%; N = 3,9%

berechnet für Cl-Mn-HMDS·THF:

Mn = 17,1%; Cl = 11,0%; N = 4,3%

Ausbeute: etwa 70% d.Th.

Beim Aufheizen dieses Rohprodukts im Hochvakuum konnten bei 60 - 70 °C in der Kühlfalle etwa 0,2 Mol THF aufgefangen werden. Bei Temperaturerhöhung auf 78 °C/10⁻³ Torr destillierte $\text{Mn}(\text{HMDS})_2 \cdot 2\text{THF}$ ab. Der Destillationsrückstand wurde mit siedendem Benzol extrahiert. Der unlösliche Anteil enthielt (polymeres) Cl-Mn-HMDS und MnCl_2 (Analyse: Mn = 23,1%; Cl = 17,0%; N = 4,5%). Von der Lösung wurde das Benzol abgezogen, der Rückstand mit Pentan extrahiert und anschließend bei 50 °C im Hochvakuum getrocknet.

Analyse: Mn = 22,5%; Cl = 14,7%; N = 5,3%

berechnet für Cl-Mn-HMDS

Mn = 21,9%; Cl = 14,1%; N = 5,6%

Der Pentanextrakt wurde eingedampft und destilliert. Die Analysenwerte stimmen innerhalb der Fehlergrenzen mit denen des $\text{Mn}(\text{HMDS})_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$

(siehe 4.7.6.3.) Überein.

4.9.1.2. aus $\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{THF}$ und $\text{Mn}(\text{HMDS})_2 \cdot 2\text{THF}$

3,5 g $\text{Mn}(\text{HMDS})_2 \cdot 2\text{THF}$ wurden in 150 ml THF gelöst und mit 0,8 g MnCl_2 versetzt. Nach kurzer Zeit fiel der blaßrosafarbene, THF-unlösliche Komplex $\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{THF}$ aus. Nach zweistündigem Rühren hatte sich eine tiefgelbe, klare Lösung gebildet. Beim Abziehen des THF blieb eine orangefarbene Substanz zurück, die zur Entfernung des überschüssigen $\text{Mn}(\text{HMDS})_2$ mit Pentan ausgewaschen wurde. Beim anschließendem Trocknen ($25^\circ\text{C}/10^{-3}$ Torr/ 30 min) wurde sie leuchtend gelb. Die Verbindung mußte wegen ihrer Wärme- und Lichtempfindlichkeit bei 0°C aufbewahrt werden.

Analyse: Mn = 17,5%; Cl = 11,9%; N = 4,0%

berechnete Werte für Cl-Mn-HMDS-THF siehe 4.9.1.1.

4.9.2. Darstellung von ${}^n\text{C}_4\text{H}_9\text{-Mn-HMDS} \cdot 2\text{THF}$

Zu 0,08 Mol Cl-Mn-HMDS THF in THF wurden 36,6 ml einer 20%igen Lösung von n-Butyllithium in Hexan getropft. Sofort setzte eine exotherme Reaktion unter Gasentwicklung und Dunkelfärbung der Lösung ein. Nach 24-stündigem Rühren hatte sich eine schwarze feste Phase und eine orangefarbene Lösung gebildet. Das Lösungsmittel wurde abgezogen und der Rückstand mit 300 ml Cyclohexan aufgenommen. Der unlösliche Anteil (feinverteiltes, pyrophores Mangan und Lithiumchlorid) wurde über eine Schlenk-Fritte abgetrennt, die klare Lösung eingedampft und der Rückstand 2 h bei Raumtemperatur und 10^{-3} Torr getrocknet. Beim Aufbewahren im Kühlschrank kristallisierte die Verbindung in rosafarbenen Tafeln.

Analyse: Mn = 12,8%; N = 3,1%

berechnet für ${}^n\text{C}_4\text{H}_9\text{-Mn-HMDS} \cdot 2\text{THF}$

Mn = 13,2%; N = 3,36%

Ausbeute: 16% d.Th.

4.9.3. Darstellung von ${}^t\text{C}_4\text{H}_9\text{O-Mn-HMDS}$

8 ml t-Butanol wurden zu 1 g Lithium in 50 ml Pentan gegeben und nach Beendigung der exothermen Reaktion 17 h am Rückfluß gekocht. Anschließend wurde das $\text{LiO}{}^t\text{C}_4\text{H}_9$ in 15 ml THF gelöst und durch Filtration über eine

Schlenkfritte vom überschüssigen Lithium abgetrennt. Diese Lösung wurde zu 0,08 Mol Cl-Mn-HMDS THF in THF getropft, wobei sich die gelbe Farbe der Lösung nach rotorange vertiefte. Das LiCl wurde wie üblich durch Auflösen des Rohprodukts in Cyclohexan und anschließende Filtration abgetrennt. Nach Abziehen des Lösungsmittels bleibt ein rostrotes Öl zurück, das beim Aufbewahren im Kühlschrank rosa-rote Kristalle bildet.

Nach Umkristallisieren aus Pentan und dreistündigem Trocknen bei Raumtemperatur und 10^{-3} Torr ergab die Analyse

Mn = 19,7%; N = 4,6%

berechnet für ${}^t\text{C}_4\text{H}_9\text{O-Mn-HMDS}$

Mn = 19,1%; N = 4,86%

Ausbeute: 64% d.Th.

4.9.4. Darstellung von ${}^t\text{C}_4\text{H}_9\text{O-Mn-Cl}\cdot 1/2 \text{ THF}$ und Cl-Mn-DTBP·THF

Cl-Mn-HMDS wurde in THF gelöst und mit einem 20%igen Überschuß des Alkohols in THF versetzt.

Das ${}^t\text{C}_4\text{H}_9\text{O-Mn-Cl}$ fiel als blaßrosa Niederschlag aus und konnte durch Abfiltrieren, Waschen mit Pentan und halbstündiges Trocknen bei Raumtemperatur am Hochvakuum rein erhalten werden.

Analyse: Mn = 27,0%; Cl = 18,3%

berechnet für ${}^t\text{C}_4\text{H}_9\text{O-Mn-Cl}\cdot 1/2\text{THF}$

Mn = 27,6%; Cl = 17,8%

Dagegen war das Cl-Mn-DTBP in THF löslich. Das Lösungsmittel wurde abgezogen, der zitronengelbe Rückstand mit Pentan aufgeschlämmt und über eine G4-Schlenkfritte filtriert. Nach halbstündigem Trocknen bei Raumtemperatur und 10^{-3} Torr ergab die Analyse folgende Werte:

Mn = 15,6%; Cl = 10,2%

berechnet für Cl-Mn-DTBP·THF:

Mn = 15,0%; Cl = 9,67%

4.9.5. Darstellung von $\text{NO}_3\text{-Mn-HMDS}\cdot\text{THF}$

7,3 mmol $\text{Mn(HMDS)}_2\cdot 2\text{THF}$ und die äquivalente Menge $\text{Mn(NO}_3)_2\cdot 3\text{THF}$ (siehe 4.10.2.) wurden in 100 ml THF gelöst und drei Tage bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel abgezogen, der ockerfarbene Rückstand mit 100 ml Pentan aufgenommen und vom ungelösten Anteil durch Filtration abgetrennt. Nach dem Abziehen des Pentans wurde die zurückbleibende beigefarbene Substanz 3 h bei Raumtemperatur am Hochvakuum getrocknet.

Analyse: Mn = 15,4%; N = 4,08%

berechnet für $\text{NO}_3\text{-Mn-HMDS}\cdot\text{THF}$:

Mn = 15,7%; N = 4,01%⁺⁾

4.10. Darstellung wasserfreier Mangan(II)nitrat-Verbindungen

4.10.1. Darstellung von $\text{Mn(NO}_3)_2\cdot 0,4\text{H}_2\text{O}$

0,95 mol $\text{Mn(NO}_3)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ wurden in einen Schlenk-Kolben eingewogen und 1 h bei Raumtemperatur und 10^{-4} Torr belassen. Anschließend wurde das Material bei 50 °C geschmolzen und eine weitere Stunde evakuiert. Dann wurde die Temperatur auf 68 °C (158) erhöht und die Substanz insgesamt 25 h bei 10^{-4} Torr entwässert. Dabei färbte sich die rosa Schmelze unter deutlicher Erhöhung der Viskosität zunächst braun und wurde nach etwa 10 h farblos. Insgesamt konnten 62 ml Wasser aufgefangen werden, was einer Produktzusammensetzung $\text{Mn(NO}_3)_2\cdot 0,4\text{H}_2\text{O}$ entspricht.

Das Präparat war geringfügig mit oxidischen Zersetzungsprodukten verunreinigt und extrem hygroskopisch.

Analyse: Mn = 29,5%

berechnet für $\text{Mn(NO}_3)_2\cdot 0,4\text{H}_2\text{O}$:

Mn = 29,6%

⁺⁾ mit den von uns eingehaltenen Bedingungen der Kjeldahl-Methode wurde der Stickstoff-Anteil der $\text{NO}_3\text{-Mn}$ Gruppe nicht erfaßt (siehe 4.12.4.)

4.10.2. Darstellung von $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{THF}$

$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 0,4\text{THF}$ (siehe 4.10.1.) wurde in der Hitze in einem Überschuß von THF gelöst und schnell über eine Schlenkfritte filtriert. Dabei blieben die unlöslichen Oxidationsprodukte (MnO_2) zurück. Beim Abkühlen kristallisierte ein farbloser Niederschlag aus, der am Tageslicht langsam braun wurde.

Die Analyse einer umkristallisierten Probe, die bei Raumtemperatur/ 10^{-2} Torr/30 min getrocknet wurde, entsprach einer Zusammensetzung $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{THF}$ ($\text{Mn}_{\text{gef}} = 11,8\%$; $\text{Mn}_{\text{ber}} = 11,8\%$). Bereits bei $30-35^\circ\text{C}/10^{-3}$ Torr wird ein THF-Molekül abgegeben und die Analyse liefert den Wert $\text{Mn} = 13,7\%$ (Berechnet für $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{THF}$: $\text{Mn} = 13,9\%$)

Mittels Kjeldahl-Analyse (siehe 4.12.4.) konnte kein Stickstoff festgestellt werden.

Auch aus diesem Präparat ließ sich durch Erhitzen auf 80°C im Hochvakuum kein THF-freies $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ herstellen. Der Mangan-Analysenwert entspricht einer Zusammensetzung $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 0,4\text{THF}$.

4.11. Dotierung von Silicagel aus nichtwäßrigen Lösungen

Zu der in Pentan bzw. THF gelösten Mangan-Verbindung wurde unter Argon die berechnete Menge an vorbehandeltem, in dem entsprechenden Lösungsmittel aufgeschlammten Silicagel gegeben. Nach mehrstündigem Stehenlassen wurde das Lösungsmittel an einem mit Inertgasversorgung ausgerüsteten Rotationsverdampfer abgezogen und das Produkt bei Raumtemperatur/ 10^{-2} Torr getrocknet.

4.12. Analytische Verfahren

4.12.1. Gesamt-Mangan-Analyse

Die Oberflächenverbindungen wurden nach (159) aufgeschlossen. Um alles vorhandene Mangan in die zweiwertige Stufe zu überführen, wurde die Probe vor dem Abrauchen mit Flußsäure mit wenigen Tropfen 30%igen Wasserstoffperoxids versetzt und bis zum Abklingen der Sauerstoffentwicklung erhitzt. Die Oxidation zum Permanganat-Ion erfolgte mit 3 - 4 g Kalium-meta-perjodat bei 90°C . Der Gehalt wurde kolorimetrisch bei 525 nm und Raumtemperatur in einem Leitz PMQ II Spektralphotometer bestimmt.

Die metallorganischen Substanzen wurden mit 50%iger H_2SO_4 hydrolysiert und der organische Rest - soweit er in Wasser unlöslich war - mit Cyclohexan ausgeschüttelt. Dann wurde wie oben beschrieben weiter verfahren.

4.12.2. Bestimmung der Oxidationsstufen

4.12.2.1. Oxidationsstufe des aktivierten Kontakts

Die Bestimmung erfolgte nach Bunsen mit der in (160) beschriebenen Apparatur; titriert wurde mit 0,05 n Natriumthiosulfatlösung.

4.12.2.2. Oxidationsstufe des reduzierten Kontakts

Die für eine Titration nach Lingane-Karplus (161) benötigten Lösungen müssen wegen der Sauerstoff-Empfindlichkeit des Kontakts von Luft befreit sein. Durch Evakuieren und Spülen mit Argon wird das Titrationsgefäß ebenfalls Sauerstoff-frei gemacht. Dann füllt man unter Argon 100 ml Pyrophosphat-Lösung ein und bringt mit Schwefelsäure auf pH 2.

3 - 4 g des reduzierten Kontakts werden unter Luftausschluß in eine Ampulle eingeschmolzen und diese im Titrationsgefäß unterhalb des Flüssigkeitsspiegels zerbrochen. Man rührt 5 min und stellt mit Natriumhydroxid pH 6 ein. Dann titriert man mit 0,02 m Kaliumpermanganat-Lösung (potentiometrische Endpunktsanzeige, Pt-Elektrode gegen gesättigte Kalomel-Elektrode).

4.12.2.3. Oxidationsstufe des oxidierten Kontakts

Die Oxidationsstufe der oxidierten Produkte wurde, wie unter 4.12.2.1. beschrieben, nach Bunsen ermittelt. Parallel dazu wurde Mn(III) photometrisch über den Pyrophosphat-Komplex bestimmt.

Dazu wurden etwa 7 g des oxidierten Kontakts mit 50 ml einer gesättigten Pyrophosphat-Lösung vom pH 2 unter Argon geschüttelt. Nach dem Abdekantieren wurde der Silicagel-Rückstand dreimal mit je 10 ml der Pyrophosphat-Lösung ausgewaschen und die vereinigten Lösungen auf 100 ml aufgefüllt. Die kolorimetrische Bestimmung erfolgte bei 490 nm gegen eine gesättigte Pyrophosphatlösung als Referenz.

Beide Methoden ergaben übereinstimmende Werte.

4.12.3. Chlorid-Bestimmung

Die Substanz wurde in einem geschlossenen Kolben mit H_2SO_4 zersetzt und die entstandene HCl in eine mit eisgekühlter Natronlauge beschickte Vorlage übergetrieben. Nach Neutralisation der vorgelegten Lösung wurde das entstandene Natriumchlorid nach Mohr titriert.

4.12.4. Stickstoff-Bestimmung

1 g Substanz wurde unter Argon in ein Schlenkrohr eingewogen, mit 50 ml verdünnter (1:10) Schwefelsäure versetzt und 5 min gerührt. Anschließend wurde der Schlenkrohrinhalt quantitativ in einen Erlenmeyerkolben überführt, eine Spatelspitze Selen-Reaktionsmischung zugegeben und auf ein Volumen von etwa 25 ml eingedampft. Die Lösung wurde in eine Wasserdampf-Destillationsapparatur (Fa. Büchi) gebracht und mit 30 ml 30%iger Natronlauge versetzt. Das entwickelte NH_3 wurde in einer mit 25 ml 0,1 n HCl beschickten Vorlage aufgefangen und die überschüssige Salzsäure mit 0,1 n NaOH zurücktitriert (Indikator: Methylrot).

4.13. Spektroskopische Verfahren

4.13.1. Reflexionsspektren

Sämtliche Reflexspektren wurden mit einem Beckman DK 2 Spektralphotometer



mit angesetzter Ulbricht-Kugel (gerichtete Einstrahlung, diffuser Empfang) aufgenommen.

Im Bereich von 2 500 bis 800 nm diente eine Bleisulfid-Zelle, bei Wellenlängen <800 nm ein Photomultiplier als Empfänger.

Die verwendete Quarz-Küvette ist in ABB. 55 dargestellt.

Als Referenz wurde bei den dotierten Proben das entsprechende Trägergel, bei den metallorganischen Substanzen Magnesiumoxid verwendet.

Das bei Raumtemperatur schmelzende $\text{C}_4\text{H}_9\text{-Mn-HMDS}\cdot 2\text{THF}$ wurde mit Bariumsulfat "verdünnt".

ABB. 55 Quarzküvette für die Reflexionsspektroskopie

Eine Wellenlängenkalibrierung wurde im NIR-Bereich unter Zuhilfenahme der Wasserdampfbanden der Luft ("single beam"-Betrieb) vorgenommen.

Mit einem selbst entwickelten Computer-Programm wurde der ungleichmäßige Wellenlängenvorschub des Geräts auf einen linearen Wellenzahlen-Maßstab und das relative Reflexionsvermögen in den Logarithmus der Kubelka-Munk-Funktion umgerechnet.

Die Auflösung der Spektren ($F(R)$ als Funktion der Wellenzahl) erfolgte an einem "DuPont Curve Resolver" mit einer in Halbwertsbreite, Peakhöhe und -position variablem Schar von Gauss-Kurven.

4.13.2. Infrarot-Spektren

4.13.2.1. Messung der Intensität der Hydroxyl-Banden an Vycor-Tabletten

Eine Vycor-Scheibe wurde in dest. Wasser ausgekocht, bei 80 °C vorge-trocknet und anschließend in eine IR-Küvette (siehe ABB. 50) gebracht. Dann wurde im Sauerstoffstrom auf 400 °C aufgeheizt und 1 h bei dieser Temperatur belassen. Nach der Aufnahme des IR-Spektrums im Bereich von 3 000 bis 4 000 cm^{-1} wurde die Scheibe für 1 h in eine 7%ige wäßrige Lösung von Mangan(II)nitrat getaucht, wie oben vorgetrocknet, aktiviert und erneut ein IR-Spektrum aufgenommen. Anschließend wurde die Scheibe mit konz. HCl gereinigt und solange mit heißem Wasser ausgewaschen, bis kein Cl^- mehr nachzuweisen war. Das IR-Spektrum nach einer 400 °C/ O_2 /1 h Behandlung war identisch mit dem ersten Spektrum. Dann wurde die Scheibe mit einer 15%igen Mangan(II)nitrat-Lösung dotiert und wie oben behandelt.

4.13.2.2. IR-Spektrum von $\text{Mn}(\text{O}^t\text{C}_4\text{H}_9)_2$

Zur Aufnahme des IR-Spektrums wurde die Substanz mit sauerstofffreiem Nujol unter Argon verrieben und dann kapillar zwischen zwei KBr-Fenstern vermessen. Die Paraffin-Absorptionen wurden möglichst quantitativ unter Verwendung einer Küvette mit variabler Schichtdicke kompensiert.

Für alle IR-Messungen wurde das Gerät Beckman IR 11 verwendet.

4.13.3. Massenspektren

Sämtliche Massenspektren wurden mit dem Gerät Varian CH5D aufgenommen.

4.13.4. ESCA-Spektren

Die ESCA-Spektren wurden an einem Gerät der Firma Vacuum Generators (ESCA 3003) aufgenommen. Zur Anregung diente $Al-K_{\alpha}$ -Strahlung mit einer Energie von 1486,6 eV.

4.14. Magnetische Messungen

Die Suszeptibilitätsbestimmungen wurden am Anorganisch-Chemischen Institut der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen nach der Faraday-Methode im Temperaturbereich von 3 bis 300 °K durchgeführt.

4.15. Oberflächenmessungen und Bestimmung des spezifischen Porenvolumens

Die spezifischen Oberflächen der Träger wurden mit Hilfe einer modifizierten BET-Methode bestimmt (40).

Die Messung der spezifischen Porenvolumina wurde in den Farbwerken Hoechst AG nach der Quecksilber-Penetrationsmethode bzw. mittels N_2 -Adsorption durchgeführt.

4.16. Bestimmung des Molekulargewichts von Polyäthylen

Die Bestimmung des Molekulargewichts des in der Umwälzapparatur dargestellten Polyäthylens wurde an einer 0,5%igen Lösung in 1-Chlornaphthalin durch Lichtstreuung vorgenommen.

4.17. Gasanalysen

Die Äthylenanalysen wurden von der Firma Messer-Griesheim (Duisburg) nach gaschromatographischen Verfahren ausgeführt.

5. Literaturverzeichnis

- (1) Chemische Industrie International 3, 65 (1974)
- (2) K. Ziegler, E. Holzkamp, H. Breil, H. Martin
Angew. Chem. 67, 541 (1955)
- (3) P. Dasseesse, R. Dechenne, U.S. Pat. 3,400,110 (1968)
- (4) A. Clark, J.P. Hogan, R. Banks, W. Lanning
Ind. Eng. Chem. 48, 1152 (1956)
- (5) F.J. Karol, G.L. Karapinka, C. Wu, A.W. Dow, R.N. Johnson, W.L. Carrick
J. Polym. Sci. A-1, 10, 2621 (1972)
- (6) D.G.H. Ballard
23rd Int. Congr. Pure Appl. Chem., Spec. Lect. 6, 219 (1971)
- (7) D.G.H. Ballard, Advan. Catal. 23, 263 (1973)
- (8) F.X. Werber, C.J. Benning, W.R. Wszolek, G.E. Ashby
J. Polym. Sci. A-1, 6, 743 (1968)
- (9) U.S. Pat. 2,825,721 (1958)
U.S. Pat. 3,454,547 (1969)
U.S. Pat. 3,709,853 (1973)
Brit. Pat.1,314,828 (1973)
- (10) P. Cossee, J. Catalysis 3, 80 (1964)
- (11) Yu. Yermakov, V. Zakharov, Advan. Catal. 24, 173 (1973)
- (12) E.J. Arlmann, J. Catalysis 3, 89 (1964)
- (13) H.L. Krauss, H. Stach, Z. anorg. allg. Chem. 366, 280 (1969)
- (14) D.D. Eley, C.H. Rochester, M.S. Scurr
J. Chem. Soc. 69, 660 (1973)
- (15) J.P. Hogan, J. Polym. Sci. A-1, 8, 2637 (1970)
- (16) V.B. Kazanskij, Kinet. Katal. 8, 1125 (1967)
- (17) H.L. Krauss, Proc. 5th Int. Congr. Catal. 1972, 207 (1973)
- (18) D.G.H. Ballard, T. Medinger, J. Chem. Soc. 1968, 1177
- (19) B. Rebenstorf, Dissertation, Freie Universität Berlin (1975)
- (20) J. Masson, B. Delmon, J. Nechtschein
Compt. rend. C 266, 1257 (1968)
- (21) V.A. Zakharov, Yu. Yermakov, J. Polym. Sci. A-1, 9, 3129 (1971)
- (22) F.M. Bukanajeva, V.B. Kazanskij, I.I. Pecherskaja, V.A. Dzisko
Kinet. Katal. 3, 358 (1962)
- (23) Yu. Yermakov, V.A. Zakharov
Symposium on the Mechanisms of Hydrocarbon Reactions, Siófok (1972)

- (24) H.L. Krauss, H. Stach
Inorg. Nucl. Chem. Lett. 4, 393 (1968)
- (25) D.G.H. Ballard, E. Janes, T. Medinger, A.J.P. Pioli
Makromol. Chem. 148, 176 (1971)
- (26) Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, Mangan, Teil C 1, S. 364
Verlag Chemie, Weinheim (1973)
- (27) O. Glemser, H. Schröder, Z. anorg. allg. Chem. 271, 293 (1953)
- (28) K. Loft, M. Symons, P. Trevalion, Proc. Chem. Soc. 1960, 357
- (29) N. Hartler, O. Samuelson, Anal. Chim. Acta 8, 130 (1953)
- (30) G. Hierl, H.L. Krauss, Z. anorg. allg. Chem. 401, 263 (1973)
- (31) A.J. Hegedüs, K. Horkay, M. Székely, W. Stefániaý
Mikrochim. Acta 1966, 853
- (32) B. Halpern, J.E. Germain, J. Catalysis 37, 44 (1975)
- (33) P.W. Selwood, T.E. Moore, M. Ellis, K. Wethington
J. Am. Chem. Soc. 71, 693 (1949)
- (34) P.W. Selwood, L. Lyon, J. Am. Chem. Soc. 74, 1051 (1952)
- (35) G.T. Pott, B.D. McNicol, Disc. Faraday Soc. 52, 121 (1971)
- (36) H.L. Krauss, H. Stach, Z. anorg. allg. Chem. 366, 34 (1969)
- (37) H. Stach, Dissertation, Technische Universität München (1969)
- (38) J.M. Thomas, W.J. Thomas, Introduction to the Principles of
Heterogeneous Catalysis, Academic Press, London (1967)
- (39) G. Kuhnle, Diplomarbeit, Freie Universität Berlin (1975)
- (40) G.M. Bliznakov, I.V. Bakardjiev, E.M. Gocheva
J. Catalysis 18, 260 (1970)
- (41) F.A. Cotton, G. Wilkinson
Anorganische Chemie, Verlag Chemie, Weinheim (1968)
- (42) H. Ferch, Charakterisierung von synthetischen Kieselsäuren,
Degussa Schriftenreihe "Pigmente", Frankfurt/Main (1973)
- (43) J.B. Peri, A.L. Hensley jr., J. Phys. Chem. 72, 2926 (1968)
- (44) G. Hierl, persönliche Mitteilung
- (45) H.L. Krauss, B. Rebenstorf, U. Westphal
Z. anorg. allg. Chem. 414, 97 (1975)
- (46) F.J. Karol, Supported Catalysts for Olefin Polymerisation, unveröffent-
licht
- (47) L.M. Baker, W.L. Carrick, J. Org. Chem. 33, 616 (1968)
- (48) V.V. Pechkovskii, S.A. Amirova, N.L. Vorobev, T.V. Ostrovskaya
Russian J. Inorg. Chem. 9, 1113 (1964)

- (49) K. Taniguchi, M. Nakajima, S. Yoshida, K. Tarama
Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ. 49, 212 (1971)
- (50) E. Schulek, E. Pungor, Mikrochim. Acta 1956, 1116
- (51) M.E. Brown, D. Dollimore, A.K. Galwey
J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1, 1974, 1316
- (52) T.L. Brown, D.W. Dickerhoof, D.A. Bafus, G.L. Morgan
Rev. Scient. Inst. 3, 491 (1962)
- (53) E. Erb, A.H. Malik, U.S. Pat. 3,361,531
- (54) C.R. McIlwrick, C.S.G. Phillips, J. Phys. E 6, 1208 (1973)
- (55) H.C. Yao, M. Shelef, J. Catalysis 31, 377 (1973)
- (56) T.E. Moore, M. Ellis, P.W. Selwood, J. Am. Chem. Soc. 72, 856 (1950)
- (57) H.L. Krauss, B. Weisser, Z. anorg. allg. Chem. 412, 82 (1975)
- (58) H. Diebler, N. Sutin, J. Phys. Chem. 68, 174 (1964)
- (59) H. Rickert, Einführung in die Elektrochemie fester Stoffe
Springer-Verlag, Berlin (1973)
- (60) G. Heimke, B. von Chiari, E. Gugel
Ber. Dt. Keram. Ges. 52, 321 (1975)
- (61) B. Horvath, J. Geyer, H.L. Krauss
Z. anorg. allg. Chem., im Druck
- (62) H. Hartmann, H.L. Schläfer, Z. Naturforschg. 6a, 760 (1951)
- (63) S.P. Tandon, J.P. Gupta, Z. angew. Physik 29, 164 (1970)
- (64) H.L. Krauss, B. Rebenstorf, Z. anorg. allg. Chem. 402, 113 (1973)
- (65) A. Zecchina, E. Garrone, G. Ghiotti, C. Morterra, E. Borello
J. Phys. Chem. 79, 966 (1975)
- (66) J. Chatt, L.A. Duncanson, J. Chem. Soc. 1953, 2939
- (67) R.Q. Gregg, J.N. Finch, U.S. Pat. 3,166,537 (1965)
- (68) A. Orzechowski, J.C. MacKenzie, U.S. Pat. 3,221,002 (1965)
- (69) E.F. Peters, U.S. Pat. 3,607,856
- (70) B. Horvath, persönliche Mitteilung
- (71) J. Boor, jr., J. Polym. Sci. A-1 9, 3075 (1971)
- (72) H. Saechtling, W. Zebrowski, Kunststoff-Taschenbuch
C. Hanser-Verlag, München (1965)
- (73) P. Hersch, Advan. in Anal. Chem. and Instrumentation 3, 183
Interscience Publ., New York (1964)
- (74) P.E. Riley, K. Seff, Inorg. Chem. 14, 714 (1975)
- (75) D.M. Smith, P.M. Walch, T.L. Slager, J. Catalysis 11, 113 (1968)
- (76) H. Bethe, Ann. Physik 5 3, 133 (1929)

- (77) K.D. Warren, *Inorg. Chem.* 14, 2279 (1975)
- (78) D.H. Goode, *J. Chem. Phys.* 43, 2830 (1965)
- (79) G. Kortüm, J. Vogel, *Z. Phys. Chem. N.F.* 18, 110 (1958)
- (80) G. Kortüm, D. Oelkrug, *Z. Naturforschg.* 19a, 28 (1964)
- (81) G. Kortüm, *Reflexionsspektroskopie*, Springer Verlag, Berlin (1969)
- (82) W. Kaye, *Spectrochim. Acta* 6, 257 (1957)
- (83) R. Gauthier, *J. Phys. Radium* 14, 19 (1953)
- (84) J.H. Anderson, K.A. Wickersheim, *Surface Sci.* 2, 252 (1964)
- (85) Ch.K. Jørgensen, *Adv. Chem. Physics* 5, 33
Interscience Publ., London (1963)
- (86) H.L. Schläfer, G. Gliemann, *Einführung in die Ligandenfeldtheorie*
Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt/Main (1967)
- (87) Y. Tanabe, S. Sugano, *J. Phys. Soc. Japan* 9, 766 (1954)
- (88) L.E. Orgel, *J. Chem. Phys.* 23, 1004 (1955)
- (89) L.J. Heidt, G.F. Koster, A.M. Johnson
J. Am. Chem. Soc. 80, 6471 (1959)
- (90) D. Oelkrug, *Naturwissenschaften* 55, 206 (1968)
- (91) H.L. Schläfer, *Z. Phys. Chem. N.F.*, 4, 116 (1955)
- (92) P. Morys, persönliche Mitteilung
- (93) G.W. Pratt, jr., R. Coelho, *Phys. Rev.* 116, 281 (1959)
- (94) A.F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*
Clarendon Press, Oxford (1975)
- (95) T. Yamamura, A. Hasegawa, Y. Yamada, M. Miura
Bull. Chem. Soc. Japan 43, 3377 (1970)
- (96) K. Siegbahn, C. Nordling, A. Fahlman, R. Nordberg, K. Hamrin, J. Hedman,
G. Johansson, T. Bergmark, S.E. Karlsson, I. Lindgren, B. Lindberg
ESCA, Atomic, Molecular and Solid State Structure Studied by means
of Electron Spectroscopy
Almqvist and Wiksells AB, Uppsala (1967)
- (97) J. Strutz, persönliche Mitteilung
- (98) M. Oku, K. Hirokawa, S. Ikeda, *J. Electron Spectroscopy* 7, 465 (1975)
- (99) J.H. de Boer, J.M. Vleeskens
Proc. Kon. Nederl. Akad. Wetensch., Ser. B 61, 2 (1958)
- (100) C.G. Armistead, A.J. Tyler, F.H. Hembleton, S.A. Mitchel, J.A. Hockey
J. Phys. Chem. 73, 3947 (1969)
- (101) F. Liebau, *Acta crystallogr.* 14, 1103 (1961)

- (102) F. Basolo, R.G. Pearson, Mechanismen in der anorganischen Chemie
G. Thieme Verlag, Stuttgart (1973)
- (103) A. Javan, A. Engelbrecht, Phys. Rev. 96, 649 (1954)
- (104) D. Naumann, persönliche Mitteilung
- (105) P. Heimbach, R. Traunmüller, Chemie der Metall-Olefin-Komplexe
Verlag Chemie, Weinheim (1970)
- (106) R. Aruga, J. Chem. Soc. Dalton 1975, 2534
- (107) V.I. Vedeneyev, L.V. Gurvich, V.N. Kondrat'yev, V.A. Medvedev
Y.L. Frankevich
Bond energies, ionization potentials and electron affinities
Arnold, London (1966)
- (108) M. Tamura, J. Kochi, J. Organometal. Chem. 29, 111 (1971)
- (109) R. Riemschneider, H.G. Kassahn, W. Schneider
Z. Naturforschg. 15b, 547 (1960)
- (110) C. Beermann, K. Clauss, Angew. Chem. 71, 627 (1959)
- (111) R. Andersen, E. Camona-Guzman, K. Mertis, E. Sigurdson, G. Wilkinson
J. Organometal. Chem. 99, C19 (1975)
- (112) R.W. Adams, E. Bishop, R.L. Martin, G. Winter
Aust. J. Chem. 19, 207 (1966)
- (113) B. Kandelaky, I. Setaschwili, J. Tawberidze
Kolloid Zeitschrift 73, 47 (1935)
- (114) J.G.F. Druce, J. Chem. Soc. 1937, 1407
- (115) H.E. Podall, J.H. Dunn, H. Shapiro
J. Am. Chem. Soc. 82, 1325 (1960)
- (116) S. Prasad, K.P. Kacker, J. Indian Chem. Soc. 35, 890 (1958)
- (117) D.C. Bradley, Progr. in Inorg. Chem. 2, 303 (1960)
- (118) D.C. Bradley, Adv. in Inorg. and Radiochem. 15, 259 (1972)
- (119) D.C. Bradley, K.J. Fischer in "M.T.P. International Review of Science,
General Chemistry of the Transition Metals", Vol. 5, Part I, S. 65
Butterworths, London (1972)
- (120) H. Bürger, U. Wannagat, Mh. Chem. 95, 1099 (1964)
- (121) B. Horvath, unveröffentlicht
- (122) H.J. Borchardt, F. Daniels, J. Phys. Chem. 61, 917 (1957)
- (123) S. Herzog, K. Gustav, E. Krüger, H. Oberender, R. Schuster
Z. Chem. 3, 428 (1963)
- (124) R.J. Kern, J. Inorg. Nucl. Chem. 24, 1105 (1962)

- (125) D.C. Bradley, Chemistry in Britain 11, 393 (1975)
- (126) R.J.H. Clark, J. Chem. Soc. 1964, 417
- (127) J.J. Foster, N.S. Gill, J. Chem. Soc. 1968, 2625
- (128) S. Guru, K.C. Dash, D.V. Ramanao Rao, Indian J. Chem. 6, 163 (1968)
- (129) G.W.A. Fowles, D.A. Rice, R.A. Walton, J. Chem. Soc. 1968, 1842
- (130) K.S. Mazdiyasni, B.J. Schaper, L.M. Brown
Inorg. Chem. 10, 889 (1971)
- (131) D.M. Adams, Metal-Ligand and Related Vibrations,
Arnold, London (1967)
- (132) C.C. Barraclough, D.C. Bradley, J. Lewis, I.M. Thomas
J. Chem. Soc. 1961, 2601
- (133) Landolt-Börnstein, I. Band, 3. Teil, S. 386 ff
Springer Verlag, Berlin (1951)
- (134) H.A. Szymanski, Interpreted Infrared Spectra, Vol. 2
Plenum Press, New York (1966)
- (135) R.W. Adams, R.L. Martin, G. Winter, Aust. J. Chem. 19 363 (1966)
- (136) H.J. Zeiger, G.W. Pratt, Magnetic Interactions in Solids,
Clarendon Press, Oxford (1973)
- (137) A.V. Savitskii, V.I. Nelyubin
Russian Chem. Revs. 44, 110 (1975)
- (138) T. Yarino, T. Matsushita, I. Masuda, K. Shinira
J. Chem. Soc. Chem. Comm. 1970, 1317
- (139) S.J. Ebbs, L.T. Taylor, Inorg. Nucl. Chem. Letters 10, 1137 (1974)
- (140) A. Nishinaga, K. Watanabe, T. Matsuura
Tetrahedron Letters 1974, 1291
- (141) T.J. Fullerton, S.P. Ahern, Tetrahedron Letters 1976, 139
- (142) M.F. Lappert, D.S. Patil, J.B. Pedley
J. Chem. Soc. Chem. Comm. 1975, 830
- (143) D. Naumann, private Mitteilung
- (144) D. Naumann, Diplomarbeit, Freie Universität Berlin (1973)
- (145) J.R. Ferraro, A. Walker, J. Chem. Phys. 42, 1273 (1965)
- (146) W. Hertl, M.L. Hair, J. Phys. Chem. 75, 2181 (1971)
- (147) J.C.W. Chien, J. Am. Chem. Soc. 93, 4675 (1971)
- (148) K. Yamasaki, A. Kotera, M. Yokoi, Y. Ueda
J. Chem. Phys. 18, 1414 (1950)

- (149) F.O. Stark, O.K. Johansson, G.E. Vogel, R.G. Chaffee, R.M. Laceyfield
J. Phys. Chem. 72, 2750 (1968)
- (150) L.R. Snyder, J.W. Ward, J. Phys. Chem. 70, 3941 (1966)
- (151) D.C. Bradley, M.B. Hursthouse, C.W. Newing, A.J. Welch
J. Chem. Soc. Chem. Comm. 1972, 567
- (152) H.L. Krauss, H. Stach, DBP 1 667 129 (1968)
- (153) B. Horvath, R. Mösel, H.L. Krauss, E. Horvath,
DBP angem. P 2 553 567.5 (1976)
- (154) Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Band I/2, S. 765 ff.
Georg Thieme Verlag, Stuttgart (1959)
- (155) J. Inczedy, Analytische Anwendung von Ionenaustauschern
Budapest (1964)
- (156) F. Nessler, DBP 1 107 968 (1961)
- (157) P. Hersch, Dechema-Monographien, Band 27, S. 312
Verlag Chemie, Weinheim (1956)
- (158) D. Weigel, B. Imelik, M. Prettre, Bull. Soc. Chim. France 1964, 836
- (159) F.D. Snell, C.T. Snell, Colorimetric Methods of Analysis, Vol. II,
S. 382, Princeton (1955)
- (160) D.A. Pantony, A. Siddiqui, Talanta 9, 811 (1962)
- (161) J.J. Lingane, R. Karplus, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 18, 191 (1946)

6. Verzeichnis der Proben

Probe	Mn-Verbindung	Träger	Behandlung	Sonstiges
1	HMnO_4	7733	400/ O_2 /30; 500/ CO /30	1,33 Gew% Mn
2	HMnO_4	7733	400/ O_2 /30; 500/ CO /30	3,06 Gew% Mn
3	HMnO_4	7733	600/ O_2 /30; 500/ CO /30	"
4	HMnO_4	7733	800/ O_2 /20; 500/ CO /60	"
5	$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	7733	400/ O_2 /30; 500/ CO /30	2,75 Gew% Mn
6	"	MgO	" "	2,71 Gew% Mn
7	"	Al_2O_3	" "	
8	"	7733	" "	4,63 Gew% Mn
9	"	MgO	" "	4,50 Gew% Mn
10	$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	7733	400/ O_2 /30; 500/ CO /30	keine Trocknung
11	"	"	" "	150/20 Torr/1200
12	"	"	" "	150/760 Torr/1200
13	"	"	" "	70/20 Torr/1200
14	"	"	" "	70/760 Torr/900
15	$\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	7733	50/ Ar /60	
16	"	"	100/ Ar /60	
17	"	"	200/ Ar /60	
18	"	"	300/ Ar /60	
19	"	"	400/ Ar /60	
20	"	"	500/ Ar /60	
21	"	"	800/ Ar /60	
22	$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	7733	250/ O_2 /30; 350/ CO /20	CO -Ads. bei 20 °C
23	"	"	" "	CO -Ads. bei -50 °C
24	"	"	" "	N_2 -Ads. bei 20 °C
25	"	"	" "	N_2 -Ads. bei -50 °C
26	"	"	" "	N_2 -Ads. bei -100 °C
27	$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	7733	250/ O_2 /30; 350/ CO /20	NO -Ads. bei -50 °C
28	"	"	" "	NO -Des. bei 80 °C
29	"	"	" "	NO_2 -Ads. bei 20 °C
30	"	"	" "	+ O_2 ; NO_2 -Ads. bei 20 °C
31	"	"	" "	N_2O -Ads. bei -50 °C

Probe	Mn-Verbindung	Träger	Behandlung	Sonstiges
32	$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	7733	250/0 ₂ /30	Polym. unter Phillips-Bed.
33	"	"	" 350/C0/20	"
34	"	"	" "	+ O ₂ ; "
35	-----	"	" "	"
39	MnO	7733		auf Träger hergestellt
40	$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	"	250/0 ₂ /30; 350/C0/20	
41	"	"	" "	vor Aktivierung 1 Monat stehengelassen
43	MnO	7733		physikal. Mischung
44	$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	"	250/0 ₂ /30	

trägerfreie Verbindungen

Probe	Mn-Verbindung	Probe	Mn-Verbindung
36	$\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	59	$\text{Mn}(\text{O}^{\text{n}}\text{C}_5\text{H}_{11})_2$
37	$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	60	$\text{Mn}(\text{O}^{\text{S}}\text{C}_5\text{H}_{11})_2$
38	MnO	61	$\text{Mn}(\text{O}^{\text{neo}}\text{C}_5\text{H}_{11})_2$
42	MnO, getempert	62	$\text{Mn}(\text{O}^{\text{S}}\text{C}_6\text{H}_{13})_2$
45	MnCl_2	63	$\text{Mn}(\text{OC}_8\text{H}_{17})_2$
46	$\text{MnCl}_2 \cdot 1/2 \text{Et}_2\text{O}$	64	$\text{Mn}(\text{OC}_{10}\text{H}_{21})_2$
47	$\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{THF}$	65	$\text{Mn}(\text{OC}_{18}\text{H}_{37})_2$
48	$\text{Mn}(\text{HMDS})_2$	66	Mn(II)-pinakolat
49	$\text{Mn}(\text{HMDS})_2 \cdot \text{THF}$	67	$\text{Mn}(\text{OC}_6\text{H}_5)_2$
50	$\text{Mn}(\text{HMDS})_2 \cdot 2\text{THF}$	68	$\text{Mn}(\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2$
51	$\text{Mn}(\text{HMDS})_2 \cdot 2\text{tBuCN}$	69	$\text{Mn}(\text{DTBP})_2$
52	$\text{Mn}(\text{HMDS})_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$	70	$\text{Mn}(\text{TTBP})_2$
53	$\text{Mn}(\text{OCH}_3)_2$	71	$\text{Mn}(\text{OC}_3\text{F}_6\text{H})_2$
54	$\text{Mn}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	72	$\text{Mn}(\text{OC}_6\text{F}_5)_2$
55	$\text{Mn}(\text{O}^{\text{i}}\text{C}_3\text{H}_7)_2$	73	$\text{Mn}(\text{DTBP})_2 \cdot 2\text{THF}$
56	$\text{Mn}(\text{O}^{\text{n}}\text{C}_4\text{H}_9)_2$	74	$\text{Mn}(\text{OSiPh}_3)_2$
57	$\text{Mn}(\text{O}^{\text{S}}\text{C}_4\text{H}_9)_2$	75	$(\text{Mn O}_2\text{SiPh}_2)_n$
58	$\text{Mn}(\text{O}^{\text{t}}\text{C}_4\text{H}_9)_2$	76	Cl-Mn-HMDS THF

77	Cl-Mn-HMDS	80	$t\text{C}_4\text{H}_9\text{O-Mn-Cl} \cdot 1/2\text{THF}$
78	$n\text{C}_4\text{H}_9\text{-Mn-HMDS} \cdot 2\text{THF}$	81	DTBP-Mn-Cl · THF
79	$t\text{C}_4\text{H}_9\text{O-Mn-HMDS}$	87	$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{THF}$

Dotierungen aus nichtwäßrigen Lösungen

Probe	Mn-Verbindung	Träger	Lsgsmittel	therm. Behandlung
82	$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{THF}$	200 ⁺⁾	THF	200/0 ₂ /30; 300/CO/30
83	"	"	"	200/Ar/30 "
84	"	"	"	--- 350/CO/30
85	"	"	"	300/0 ₂ /30; 500/CO/30
86	"	"	"	700/0 ₂ /30; "
88	"	"	"	24/10 ⁻³ Torr/30
89	$\text{Mn}(\text{HMDS})_2$	200	Pentan	I ⁺⁺⁾
90	"	"	"	II
91	"	400	"	I
92	"	"	"	II
93	"	600	"	I
94	"	"	"	II
95	"	800	"	I
96	"	"	"	II
97	$\text{Mn}(\text{HMDS})_2 \cdot 2\text{THF}$	200	Pentan	I
98	"	"	"	II
99	"	"	THF	I
100	"	"	"	II
101	"	400	"	I
102	"	"	"	II
103	"	600	"	I
104	"	"	"	II
105	"	800	Pentan	I
106	"	"	"	II

⁺⁾ Merck 7733; die Ziffer gibt die Ausheiztemperatur an

⁺⁺⁾ I: 80/10⁻³ Torr/60; II: 220/Ar/60

Probe	Mn-Verbindung	Träger	Lsgsmittel	therm. Behandlung
107	Cl-Mn-HMDS · THF	600	THF	I
106	${}^n\text{C}_4\text{H}_9\text{-Mn-HMDS} \cdot 2\text{THF}$	400	Pentan	I
109	$\text{NO}_3\text{-Mn-HMDS} \cdot \text{THF}$	200	THF	I
110	$\text{Mn}(\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2$	600	THF	I
111	$\text{Mn}(\text{DTBP})_2 \cdot 2\text{THF}$	200	THF	I
112	$\text{Mn}(\text{OC}_3\text{F}_6\text{H})_2$	200	THF	I

Lebenslauf

Am 28. Oktober 1946 wurde ich, Reinhold Möseler, als einziges Kind des kaufmännischen Angestellten Wilhelm Möseler und seiner Ehefrau Hildegard Möseler, geborene König, in Neheim-Hüsten, Kreis Arnsberg, geboren.

Nach dem Besuch der Volks- (Ostern 1953 bis Ostern 1957) und Realschule (1957 bis 1963) wechselte ich zum mathematisch-naturwissenschaftlichen Zweig des örtlichen Franz-Stock-Gymnasiums, an dem ich Ostern 1966 die Reifeprüfung ablegte.

Im Sommersemester 1966 nahm ich das Chemiestudium an der Freien Universität Berlin auf. Im Februar 1969 legte ich die Vordiplomprüfung ab, und im März 1972 erwarb ich den Diplom-Grad mit einer Arbeit über "Mangan-Oberflächenverbindungen auf Kieselgel-Trägern", die ich unter Leitung von Herrn Prof. Dr. H.L. Krauss am Institut für Anorganische Chemie der Freien Universität Berlin anfertigte.

Im Juni 1972 begann ich mit den Untersuchungen für die vorliegende Dissertation.

Seit April 1972 bin ich am Institut für Anorganische Chemie als wissenschaftlicher Assistent beschäftigt.

